

BULLETIN

DU

DÉPARTEMENT DE L'AGRICULTURE

AUX

INDES NÉERLANDAISES.

N^o. XIV.

BUITENZORG
IMPRIMERIE DU DÉPARTEMENT
1907.

INHALTSVERZEICHNIS.

Einleitung	1
Experimenteller Teil	11
Chlorogensaures Kali-Coffein	14
Chlorogensäure	17
Die chlorogensauren Salze	21
Chlorogensaures Calcium	21
" Magnesium	22
" Zink	23
" Blei	23
" Blei (basisch-)	24
" Benzidin	25
" Benzidin (basisch-)	26
" Strychnin	26
" Anilin	48
Die Alkalisplaltung der Chlorogensäure	28
Kaffeesäure	30, 32
Diacetkaffeesäure	31
Chinasäure	33
Chinasaures Zink	34
" Calcium	34
Triacetylchinid	35
Die Säurespaltung der Chlorogensäure	36
Acetylierung der Chlorogensäure	37
Pentacetylhemichlorogensäure	39
Benzoylierung der Chlorogensäure	40
Theoretische Betrachtungen	41
Hemichlorogensaures Anilin	47
Hemichlorogensaures Benzidin	49
Pentacetylhemichlorogensaures Anilin	49
Der Pektinstoff aus Kaffee	51
Coffalsäure	54
Das Enzym aus den Kaffeebohnen	59
Zusammenfassung der Resultate	61

Beiträge
zur
KENNTNIS des KAFFEES.

von
Dr. K. GORTER.

EINLEITUNG.

Der Kaffee ist schon öfters Gegenstand chemischer Forschung gewesen. Schon im Jahre 1837 zeigten ROBIQUET und BOUTRON ¹⁾, dass in den Kaffeebohnen ausser fettem Oel, vegetabilischem Wachs und Coffein noch eine Säure vorkommt, welche sie wegen der grünen Verfärbung mit Eisenchlorid für Gallussäure hielten.

ROCHLEDER ²⁾ zeigte dann im Jahre 1844, dass die Säure obengenannter Autoren mit Bleiacetat eine gelbe Fällung gab. Er isolierte daraus die freie Säure, welche er Kaffeegerbsäure nannte, als eine gummiartige Masse durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff und fand dafür die Zusammensetzung $C_{16}H_9O_8$.

PFAFF ³⁾ konnte aus den Kaffeebohnen die ROCHLEDER'sche Säure gleichfalls isolieren, beobachtete jedoch noch eine andere Säure, welche sich durch Schwerlöslichkeit in Alkohol unterschied und die er mit dem Namen Kaffeesäure belegte. Es ist diese Kaffeesäure von

1) ROBIQUET und BOUTRON. Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 23. 93.

2) ROCHLEDER. Ann. Bd. 50. S. 224 und Ann. Bd. 59. S. 300.

3) PFAFF. Schweigers J. f. pr. Ch. u. Ph. Bd. 61 S. 487.

Pfaff nicht mit der heutzutage unter diesem Namen bekannten Säure zu verwechseln.

ROCHLEDER hat die Angaben bezüglich der PFAFF'schen Kaffeesäure nachgeprüft und sie nicht bestätigen können. Er beobachtete, dass die Kaffeegerbsäure in ammoniakalischer Lösung sich an der Luft grün färbte und belegte diese grüne Substanz mit dem Namen Viridinsäure, wofür er selbst die Zusammensetzung $C_{16}H_6O_7$ angab. Ausserdem war er der Ansicht, dass die grüne Farbe der Kaffeebohnen von einem Gehalt an viridinsaurem Kalk herrührte.

Später haben VLAANDEREN und MULDER ¹⁾ sich noch mit den Säuren aus Kaffee befasst. Nach diesen Forschern sind darin 6 verschiedene Säuren enthalten, welche sie jedoch nicht in reinem Zustande haben isolieren können. Ihre Angaben beziehen sich vielmehr auf unreine Substanzen und kann diesen Beobachtungen daher nicht viel Wert beigemessen werden.

Wichtiger als die obengenannten Untersuchungen sind die Mitteilungen PAYEN's ²⁾, da es ihm zum ersten Mal gelang eine krystallisierte Säure aus Kaffee zu isolieren. Spätere Forscher haben die Resultate PAYEN's angezweifelt; ZWENGER und SIEBERT ³⁾ haben selbst die Meinung vertreten, dass dieser Autor unreine Chinasäure unter den Händen gehabt hätte. Dies ist jedoch keineswegs der Fall; aus meinen Untersuchungen ist hervorgegangen, dass PAYEN thatsächlich Recht hatte zu behaupten, dass die von ihm aufgefundene Säure, welche er Chlorogensäure nannte, an Kali und Coffein gebunden in den Kaffeebohnen vorkommt. Nach ihm wäre die Zusammensetzung der Säure $C_{14}H_8O_7$, was in unsrer gegenwärtigen

1) VLAANDEREN und MULDER. J. 1858. S. 261.

2) PAYEN. Ann. 60. S. 286.

3) ZWENGER und SIEBERT. Ann. Suppl. 1. 77.

Schreibweise $C_{14}H_{16}O_7$ heissen sollte. Uebrigens ist die Chlorogensäure nicht näher charakterisiert worden; allein war PAYEN der Meinung, dass sie mit der Kaffeegerbsäure ROCHLEDER's identisch war. Ich hoffe weiter unten darzulegen in wie weit dies richtig ist.

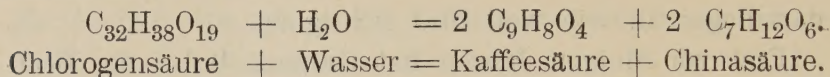
Erst vor einigen Jahren hat GRIEBEL ¹⁾ bei der Bearbeitung der Kaffeegerbsäure im HILGER'schen Laboratorium zufällig auch die von PAYEN beobachtete Doppelverbindung wieder erhalten können. Er zog Kaffee hinter einander mit Petrolaether, Aether und Methylalkohol aus in der Absicht mit den ersten Lösungsmitteln fremde Substanzen auch das Coffein zu entfernen. In wie weit ihm das gelungen ist, geht aus den gemachten Erfahrungen bei der Verarbeitung des Methylalkohol-Extraktes hervor. Der Methylalkohol wurde abgedampft und der Rückstand in wenig Wasser unter Zusatz von vielem Aethylalkohol gelöst. Es kam dabei eine schleimige Masse zur Abscheidung, die auf einem Filter gesammelt wurde und woraus durch Krystallisieren etwa 1% chlorogensaures Kali-Coffein gewonnen wurde. Jedenfalls hat sich somit bei der vorherigen Erschöpfung mit Aether das Coffein nicht vollständig entfernen lassen. GRIEBEL hat das chlorogensaure Kali-Coffein analysiert und daraus die freie Säure als ein Körper von fast weisser Farbe mit einem Stich ins Grünliche gewonnen. Der Schmelzpunkt wurde bei 202-203° gefunden und die Zusammensetzung zu $C_{17}H_{22}O_{10}$ angegeben.

Ich habe das nicht bestätigen können. Die von mir dargestellte Chlorogensäure war ganz weisz, schmolz bei 206-207° und beantwortete an der Zusammensetzung $C_{32}H_{38}O_{19}$, wie durch die Analyse der freien Säure und ihrer Salze festgestellt wurde.

In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung stehen

1) GRIEBEL. Ueber den Kaffeegerbstoff. Diss. München 1903.

die Resultate der Alkalispaltung; es wurde gezeigt, dass die Chlorogensäure dabei eine Zersetzung in Kaffeesäure und Chinasäure erleidet wie es folgende Gleichung veranschaulicht:



ZWENGER und SIEBERT ¹⁾ haben damals Chinasäure aus den Kaffeebohnen isoliert, wobei wei folgt verfahren wurde. Ein Kaffee-Extrakt wurde mit Kalk zur Sirupdicke eingeeengt und mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt. Der Niederschlag wurde gesammelt, in Wasser gelöst und die Lösung nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure durch Bleiacetat gefällt. Die Chinasäure bleibt unter diesen Umständen in Lösung und konnte daraus mit Bleiessig gefällt werden. Dieser Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltriert und das Filtrat mit Calciumcarbonat neutralisiert. Nach abermaligem Filtrieren konnte aus dem Filtrat durch Eindampfen chinasaures Calcium krystallisiert werden.

GRIEBEL, der diese Versuche wiederholte, ist zum selben Resultate gelangt.

An der Hand meiner Versuchsergebnisse ist jetzt jedoch einleuchtend, dass die obigen Versuche keineswegs beweisend für das präformierte Vorkommen der Chinasäure im Kaffee sind, da wie ich oben dargelegt habe, die Chlorogensäure durch Alkalien, auch durch Kalk, zu Kaffeesäure und Chinasäure verseift wird. Ich hoffe später noch Gelegenheit zu haben zu untersuchen, ob neben der Chlorogensäure auch die Chinasäure normaler Bestandteil der Kaffeesamen ist.

In Betreff unserer Kenntnis der Kaffeegerbsäure habe ich hier erst eine Arbeit von HLASIWETZ ²⁾ zu erwähnen,

1) ZWENGER und SIEBERT. Ann. Suppl. 1.77.

2) HLASIWETZ. Ann. 142. S. 219

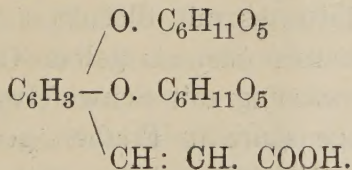
wodurch gezeigt wurde, dass die Kaffeegerbsäure in der Kalischmelze Protokatechusäure liefert und beim Erwärmen mit Kalilauge Kaffeesäure abspaltet. Als zweiter Spaltungsprodukt wurde von diesem Forscher ein Sirup mit den Eigenschaften eines Zuckers erhalten.

KUNZ KRAUSE ¹⁾ hat diese Beobachtung von HLASIWETZ bestätigt und erwähnt, dass die Kaffeegerbsäure sich mit Salzsäure nur sehr unvollständig, dagegen mittels verdünnter Salpetersäure oder Brom glatt aufspalte; dabei resultierte eine inaktive Glykose.

Diese nicht ganz verständlichen Ergebnisse bedürften einer genauen Nachprüfung. Dies ist zuerst von GRAF ²⁾ unternommen, der dabei zu ganz andern Resultaten gelangte. Er konnte aus der Kaffeegerbsäure auf keiner Weise Zucker abspalten und erbracht den Beweis, dass in den Kaffeebohnen Rohrzucker als normaler Bestandteil vorkommt, sodass die Beobachtungen der vorigen Forscher auf einen Gehalt der Kaffeegerbsäure an Rohrzucker zurückzuführen wären.

Auch GRIEBEL ist zu den nämlichen Resultaten gelangt und ich selbst habe durch meine diesbezüglichen Versuche in dieser Hinsicht nur eine Bestätigung erbringen können. Die Kaffeegerbsäure ist somit jedenfalls keine glykosidische Substanz wie HLASIWETZ, KUNZ-KRAUSE und CAZENEUVE und HADDON ³⁾ meinen.

Die Vorstellung letztgenannter Autoren die Kaffeegerbsäure hätte folgende Strukturformel



1) KUNZ-KRAUSE. Arch. d. Ph. Bd. 231. S. 613

2) GRAF. Z. f. angew. Ch. 1901. S. 1077.

3) CAZENEUVE und HADDON. Comptes rendus. 124. 1458.

wird dadurch von selbst hinfällig. Es war auch durchaus unverständlich wie eine solche Substanz mit substituierter Phenolhydroxylgruppe mit Eisenchlorid eine grüne Färbung geben könnte.

Ich habe jetzt etwas ausführlicher bei der Arbeit von GRIEBEL stillzustehen, da diese einige neue Thatsachen zu Tage gefördert hat, welche in Zusammenhang mit meinen Untersuchungen von Interesse sind.

Wie oben schon bemerkt hat GRIEBEL seine Kaffee-gerbsäure aus einem Methylalkohol-Extrakt gewonnen, nachdem er daraus eine schleimige Masse entfernt hatte, welche für die Darstellung des chlorogensauren Kali-Coffeins gedient hat. Das Filtrat von diesem schleimigen Niederschlag wurde mit Bleiacetat ausgefällt, der entstandene gelbe Niederschlag vollständig ausgewaschen, in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde erst auf dem Wasserbade eingeeengt und dann über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Dieser trockne Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus der alkoholischen Lösung die Gerbsäure mit Aether in gelblich weissen Flocken ausgefällt.

GRIEBEL betrachtet den so gewonnen Körper als durchaus einheitlich und begeht damit den selben Fehler wie seine Vorgänger. Er lässt ganz ausser Betracht, dass das Filtrat vom chlorogensauren Kali-Coffein notwendig noch mit dieser Substanz gesättigt sein musz, sodasz beim Versetzen dieses Filtrates mit Bleiacetat an erster Stelle basisch chlorogensaures Blei als gelber Niederschlag ausfällt. Bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wird daraus die Chlorogensäure in Freiheit gesetzt und geht bei der nachherigen Aetherfällung mit ins Präcipitat. Was GRIEBEL somit für eine einheitliche Substanz erklärt, ist sicher ein Gemisch mit mehr oder weniger

Chlorogensäure. Ein Urteil über die Menge der Chlorogensäure, welche sich in seiner Kaffeeegerbsäure vorfand, können wir uns aus seinen Angaben über die Alkalisplaltung bilden. Dabei wurde 15% der Kaffeeegerbsäure an Kaffeesäure erhalten. Die Chlorogensäure liefert bei dieser Spaltung wie ich im experimentellen Teil darlegen werde, 49.6% dieser Säure, sodasz eine einfache Rechnung zu erkennen giebt, dasz die Kaffeeegerbsäure von GRIEBEL etwa 30% Chlorogensäure enthalten hat.

Hiermit stimmen die weiteren Angaben in seiner Arbeit und wird die grosze Uebereinstimmung in Reaktionen zwischen der Chlorogensäure und der Kaffeeegerbsäure klar.

Ein Unterschied besteht jedoch in dem Verhalten Gelatine gegenüber. Indem GRIEBEL mit der Kaffeeegerbsäure Fällung beobachtet haben will, habe ich mit der Chlorogensäure in einer Gelatinelösung keinen Niederschlag hervorrufen können. Auch mit den ursprünglichen Kaffee-Extrakten wurde ein negatives Resultat erhalten. Es sei noch bemerkt, dasz Chlorogensäure und Kochsalz zusammen mit Gelatine ein Präcipitat liefern.

Beim Studium der kaffeeegerbsauren Salze fand GRIEBEL, dasz diese sich nicht auf eine gemeinsame Säure zurückführen lassen; dies ist bei der nicht einheitlichen Natur der Kaffeeegerbsäure leicht verständlich.

Nach GRIEBEL wäre die Kaffeeegerbsäure eine Methylchlorogensäure; er führte den Nachweis, dasz die Chlorogensäure keine Methoxylgruppe enthält. Dagegen konnte bei einer ZEISEL'schen Bestimmung aus der Kaffeeegerbsäure Jodmethyl abgespalten werden; jedoch stehen die gefundenen Werte mit den berechneten nicht im Einklang.

Das Methyl sollte sich auffällig leicht abspalten lassen. Wenn man zur alkoholischen Lösung der Kaffeeegerbsäure Kalilauge hinzufügt unter Vermeidung eines Ueber-

schuszes, so erleide die Säure schon groszenteils diese Spaltung unter Bildung von chlorogensaurem Kali, das mit Coffein in Krystalle von chlorogensaurem Kali-Coffein übergeführt werden konnte. Dieses Resultat bleibt ganz unverständlich und ist nur zu deuten, wenn man in der Kaffeegerbsäure ein Gemisch mit Chlorogensäure erblickt. Wenn GRIEBEL sich ein Urteil gebildet hatte über die Menge des chlorogensauren Kali-Coffeins, welche aus der Kaffeegerbsäure hervorgeht, so wäre er sicher zu Resultaten gelangt, welche nicht mit seiner Theorie in Uebereinstimmung zu bringen wären.

Interessant sind die Ergebnisse der Alkalispaltung, wobei als Reaktionsprodukte Kaffeesaure, Valeriansäure und Ameisensäure beobachtet wurden. Die Chinasäure wurde von GRIEBEL nicht erkannt.

Wie ich oben schon dargelegt habe, entstehen bei der Alkalispaltung der Chlorogensäure nur zwei Säuren, Kaffeesaure und Chinasäure; flüchtige Fettsäuren werden dabei nicht erhalten. Die Ameisensäure und die Valeriansäure müssen somit aus andern noch unbekannten Kaffebestandteilen hervorgegangen sein. Die Richtigkeit dieser Folgerung geht daraus hervor, dasz ich aus Kaffee eine neue Säure habe isolieren können, welche mit Alkalien oder Säuren gekocht Isovaleriansäure abspaltet. Diese Säure, welche ich Coffalsäure nannte, wurde in schwer löslichen weissen Krystallprismen vom Schm. P. 255° erhalten.

Allerdings wird die reine Säure in wässrig alkoholischer Lösung durch Bleiacetat nicht gefällt und könnte man daher einwenden, sie konnte sich nicht in der Kaffeegerbsäure vorfinden, weil diese eben durch Fällung mit Bleiacetat erhalten wurde. Jedoch ist es wohl anzunehmen, dasz die Coffalsäure hierbei mechanisch leicht mit niedergerissen wird, da sie wie wir sehen werden

in Wasser sehr schwer löslich ist. Es kann somit nicht zweifelhaft sein, dasz die beobachtete Abspaltung von Valeriansäure aus der Kaffeegerbsäure auf Rechnung meiner Coffalsäure zu setzen ist.

Aus obigen Erörterungen geht zur Genüge hervor, dasz die Kaffeegerbsäure früherer Autoren nicht ein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemisch von Chlorogensäure, Coffalsäure und andern noch unbekannten Substanzen.

Die Substanz aus welcher die Ameisensäure entsteht, habe ich noch nicht isoliert. Ich habe mich davon überzeugt, dasz ein trockner Kaffee-Extrakt bei der Alkalispaltung thatsächlich Ameisensäure entstehen lässt und damit eine Bestätigung der GRIEBEL'schen Beobachtungen erbracht.

Auch ist noch ein methoxylhaltiger Körper auszufinden, da weder die Coffalsäure noch die Chlorogensäure bei der ZEISEL'schen Methode Jodmethyl abspaltet.

Noch ist in Zusammenhang mit der Kaffeegerbsäure eine Beobachtung von ERDMANN ¹⁾ zu erwähnen, der die Röstprodukte des Kaffees zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht hat und auf die Bildung des Kaffeearomas beim Erwärmen der Kaffeegerbsäure mit Rohrzucker und Coffein hinwies. Die Gerbsäure für sich oder allein mit Zucker oder Coffein erwärmt, gab diesen Geruch nicht zu erkennen.

Ich habe beim vorsichtigen Erhitzen eines trocknen Kaffee-Extraktes gleichfalls Kaffeearom beobachten können. Es ist unnötig dann noch Rohrzucker hinzuzufügen, da bekanntlich die Kaffeebohnen Rohrzucker enthalten ²⁾.

Weder die Chlorogensäure noch die Coffalsäure giebt

1) ERDMANN. Ber. 35. 1846-54.

2) GRAF. Z.f. angew. Ch. 1901. S. 1077.

beim Erhitzen mit Rohrzucker und Coffein Kaffeegeruch. Die Substanz, welche daran Schuld hat, ist somit auch noch zu studieren. Ich hoffe, dasz meine fortgesetzten Untersuchungen dahinführen, dasz ich später darüber noch berichten kann.

EXPERIMENTELLER THEIL.

Es wurde zuerst die Kaffeegerbsäure in üblicher Weise dargestellt durch 1 Ko Liberia-Kaffee mit 60% Alkohol zu extrahieren. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der rückständige Sirup in Wasser aufgenommen. An die Lösung fügte ich wenig Bleiacetatlösung hinzu, filtrierte der entstandene Niederschlag ab und fällte das Filtrat vollständig mit Bleizuckerlösung aus. Dieser gelbe Niederschlag wurde zweimal mit Wasser angerührt, jedesmal an der Pumpe abgesogen und zuletzt gründlich ausgewaschen; dann wurde er in Wasser verteilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Sirupdicke eingedampft. Es resultierte in dieser Weise ein gelbroter Sirup mit saurem, schwach bitterem und adstringierendem Geschmack.

Ein Teil dieses Sirups wurde nach den Angaben von CAZENEUVE und HADDON ¹⁾ mit Phenylhydrazin und Eisessig zusammengebracht und während 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und 24-stündigem Stehenlassen hatte sich eine braune, harzartige Masse abgeschieden, welche in wenig heissem Alkohol gelöst und dann mit soviel heissem Wasser versetzt wurde, dass die entstehende Trübung eben noch verschwand. In dieser Weise gelang es einige winzige Kryställchen eines Osazons zu erzielen, die zwischen schmierigen Massen eingebettet, nicht zu isolieren waren.

Es liess sich jedoch feststellen, dass die Menge dieses Osazons in keinem Verhältnis zur angewandten Menge

1) CAZENEUVE und HADDON. C. R. 124. 1458.

der Gerbsäure stand, sodasz ich der Meinung von CAZENEUVE und HADDON, dieses Osazon entstehe aus dem Gerbstoff, nicht beistimmen kann.

Der Gerbstoffsirup zeigt selbst bei längerem Stehenlassen nicht im mindesten Neigung zu krystallisieren. Ich habe mich daher bemüht durch fraktionierte Fällung mit Bleizucker und Zersetzen der Niederschläge mit Schwefelwasserstoff zu reinen krystallisierten Substanzen zu gelangen; jedoch wurden nur braune, nicht krystallisationsfähige Sirupe erhalten.

Durch Ausschütteln mit Chloroform konnte dem Sirup eine nicht unbeträchtliche Menge Coffein entzogen werden.

Auch wurde nachgewiesen, dasz das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung nach dem Erwärmen mit Salzsäure zugenommen hatte, was auf das Vorkommen von Rohrzucker hindeutet. GRAF hat, wie oben erörtert, zuerst auf den Gehalt der Kaffeebohnen an Rohrzucker hingewiesen und es soll nicht wundernehmen, dasz diese Substanz bei der Bleizuckerfällung mechanisch teilweise mit niedergerissen wird und sich folglich in geringen Mengen in dem Sirup vorfindet. Der invertierte Sirup wurde mit Bleiessig fraktioniert gefällt, nachdem das Coffein vorher mit Chloroform ausgeschüttelt war. Durch Zersetzen dieser Niederschläge mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen resultierten mehr oder weniger braun gefärbte Sirupe, welche zum Teil Krystalle absetzten. Diese wurden zur Entfernung der Mutterlauge auf Thon ausgestrichen und blieben dann rein weisz zurück. Sie schmolzen bei $147 - 148^{\circ}$, lösten sich in Wasser mit saurer Reaktion und zeigten in dieser Lösung Gelbfärbung mit Eisenchlorid im Gegensatz zur ursprünglichen Säure, welche sich damit intensiv grün färbt. Die Natur dieser Säure wurde nicht näher festgestellt und bleibt es einstweilen noch unentschieden, ob sie im Kaffee präformiert

vorkommt oder erst aus noch unbekannten Kaffeebestandteilen bei der Einwirkung der Salzsäure hervorgeht.

Das Filtrat von der Bleiessigfällung wurde mit schwefelsaurem Natron entbleit und dann mit Phenylhydrazin und Essigsäure erwärmt. Dabei wurde ein Glykosazon vom Schm. P. 204—205° erhalten, welches seine Entstehung dem Rohrzucker verdankt.

Aus obigem geht schon zur Genüge hervor, dass der Gerbstoffsirup kein einheitliches Material ist und wurde daher versucht mit verschiedenen Lösungsmitteln zu krystallisierten Produkten zu gelangen. Dazu wurde der Sirup mit Essigaether ausgekocht; beim Verdampfen dieser Lösung blieb eine krystallisierte Säure zurück, welche in Reaktionen und Löslichkeitsverhältnissen vollständig mit der weiter unten beschriebenen Chlorogensäure übereinstimmt. Jedoch eignete sich diese Methode nicht für die Darstellung in etwas grösserem Umfang. Dafür wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet:

30 Ko gemahlener, roher Liberia-Kaffee wurden mit Alkohol vom sp.G.O.9 durch Perkolieren vollständig erschöpft. Die ersten Perkolate sind braun gefärbt und schleimig; die letzteren hingegen laufen nur wenig gefärbt und nicht schleimig ab und setzen, wenn man den Alkohol im luftverdünnten Raume abdestilliert und dann auf dem Wasserbade zum Sirup eindampft, nach einigem Stehenlassen grosse Mengen von Krystallen ab. Die erst erhaltenen Perkolate bedürfen einer vorherigen Reinigung; man fügt zu diesem Zweck 96% Alkohol unter Umrühren hinzu, wobei ein schleimiger Niederschlag entsteht, welcher sich mit mehr Alkohol zu einer zähen, dem Glasstabe anhaftenden Masse zusammenballt und so leicht ausgenommen werden kann. Im ganzen wurde das gleiche Volum Alkohol hinzugesetzt.

Die so gereinigte Flüssigkeit liefert nun auch leicht

krystallisierende Sirupe; nötigenfalls kan man die Krystallisation mit einigen aus den späteren Perkolaten gewonnen Krystallen anregen.

Sämtliche Krystallisationen wurden an der Pumpe abgesogen und nochmals aus 60% Alkohol umkrystallisiert. Das dann resultierende nur wenig gefärbte, krystallisierte Rohmaterial wurde, bei 50° getrocknet, gewogen und betrug 1 Ko, d.h. 3.3% des angewandten Liberia-Kaffees. Wie weiter unten dargelegt werden soll, besteht diese Substanz etwa für ein Drittel aus Coffein; 1.1% Coffein ist somit in Form dieser Doppelverbindung isoliert worden. Wenn wir in Betracht ziehen, dasz die Mutterlaugen noch mit dieser Substanz gesättigt sind und dasz der verarbeitete Liberia-Kaffee einen Gehalt von 1.8% Coffein aufwies, so erhellt dasz diese Substanz, welche identisch ist mit dem chlorogensauren Kali-Coffein von PAYEN, der Hauptbestandteil des Kaffees ist. Auch aus dem arabischem Kaffee konnte der nämliche Körper in beträchtlicher Menge erhalten werden.

CHLOROGENSAURES KALI - COFFEIN.



Die nach obigem Verfahren dargestellte Krystallmasse wurde zur Reinigung noch mehrmals aus 60–80% Alkohol umkrystallisiert; dabei wurden Bündel fast weisser Prismen erhalten, die beim Erhitzen auf 150° gelb werden und bei 225° braun geworden sind ohne zu schmelzen.

Beim Verbrennen wurde eine alkalisch reagierende Asche von kohensaurem Kali erhalten.

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser zu einer schwach sauer reagierenden Flüssigkeit. Auch in Methyl-

alkohol sind sie löslich; jedoch nicht so leicht wie GRIEBEL sagt.

Die Analyse hat die Substanz als eine Doppelverbindung von chlorogensaurem Kali mit Coffein gekennzeichnet. Die Verbrennungen wurden mit Bleichromat ausgeführt. Das Coffein wurde wie folgt bestimmt:

Eine bestimmte Menge der Substanz wurde in wässriger Lösung vielemal mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform aus tariertem Kolben abdestilliert und der weisse Coffeinerückstand, bei 100° getrocknet, gewogen. Die Resultate sind folgende.

I.	215.1	Mgr.	gaben	374.4	Mgr.	CO ₂	und	106.5	Mgr.	H ₂ O.
II.	200.1	"	"	347.4	"	"	"	97.9	"	"
III.	233.7	"	"	405.7	"	"	"	110.9	"	"
IV.	221.1	"	"	18.85	c.c.	N	(B = 741 Mm, t=27°)			
V.	247.3	"	"	20.6	c.c.	N	(B = 741 Mm, t=27°)			
VI.	828.3	"	"	116.3	Mgr.	schwefelsaures	Kalium.			
VII.	671.1	"	"	93.1	"	"	"			
VIII.	482	"	"	148	"	Coffein.				
IX.	545	"	"	170	"	"				

Gefunden :

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C..	47.47°/.	47.35°/.	47.35°/.	—	—	—	—
H..	5.50°/.	5.44°/.	5.27°/.	—	—	—	—
N..	—	—	—	9.24°/.	9.00°/.	—	—
K..	—	—	—	—	—	6.30°/.	6.23°/.

Gefunden :

Berechnet für :



C 47.00°/.

H 4.90°/.

N 9.14°/.

K 6.35°/.

Coffein.. 30.8°/.

31.2°/.

Coffein 31.6°/.

Der Krystallwassergehalt der Doppelverbindung war einer directen Bestimmung nicht zugänglich; bei 100° geht er noch nicht verloren, jedoch wird bei 130—140° nicht nur Wasser sondern auch Coffein ausgetrieben.

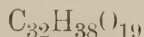
Es ist sehr bemerkenswert, dass das Coffein an der Doppelverbindung nicht oder nur sehr schwer durch trocknes Chloroform entzogen wird. Dies erklärt die merkwürdige Thatsache, dass Chloroform an trockenem Kaffeepulver bei 9-stündiger Extraktionsdauer nur ein Zehntel der totalen Coffeinmenge entzieht. Wird hingegen das Kaffeepulver vorher mit Wasser durchfeuchtet, so gelingt es leicht das gesamte Coffein innerhalb 3 Stunden mit Chloroform zu extrahieren. Auch wurde festgestellt, dass Coffein aus einer Lösung des chlorogensauren Kali-Coffeins viel schwerer ausgeschüttelt wird als aus einer rein wässrigen Lösung.

An der Hand dieser Beobachtungen habe ich die Coffeinbestimmung im rohen Kaffee in folgender Weise gestaltet:

11 Gr sehr feingepulverter Kaffee werden mit 3 cc Wasser durchfeuchtet. Nach einer halben Stunde ist das Wasser genügend absorbiert und wird während 3 Stunden im Soxhlet'schen Apparat mit Chloroform extrahiert. Man destilliert dann das Chloroform ab und zieht den aus Coffein und Fett bestehenden Rückstand mit heissem Wasser aus. Das Fett wird über einem dichten Wattepfropfen abfiltriert und mit heissem Wasser nachgewaschen, sodass alles Coffein ins Filtrat gelangt. Dieses wird nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 55 cc angefüllt und hiervon 50 cc abpipetiert. Man führt nun durch viermal wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform das Coffein in dieses über und destilliert dann aus einem tariertem Kölbchen ab. Das rückständige Coffein ist von fast weisser Farbe und wird nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

Die Methode ist sehr bequem in der Ausführung und giebt, wenn ein sehr feines Kaffeepulver zur Anwendung kommt, durchaus befriedigende Resultate.

CHLOROGENSÄURE.



Die Lösung des chlorogensauren Kali-Coffeins giebt mit Bleizucker eine gelbe Fällung von basisch-chlorogensaurem Blei, welche jedoch hartnäckig Coffein festhält. Ich habe den Niederschlag mehrere Male mit heissem Wasser angerührt, abgesogen und mit heissem Wasser nachgewaschen ohne das Coffein vollständig entfernen zu können. Wenn man dann das Präcipitat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei abfiltriert, so bekommt man aus der Lösung leicht eine coffeinhaltige Säure. Nach GRIEBEL kann man diesen Uebelstand umgehen, wenn man die Lösung des chlorogensauren Kali-Coffeins vorher mit Salpetersäure ansäuert und erst dann mit Bleizucker fällt. Ich habe jedoch auch mit dieser Abänderung keine besseren Resultate erzielen können.

Ueberdies hat diese Methode den Nachteil leicht eine gefärbte Säure zu liefern, welche Erfahrung auch GRIEBEL gemacht hat, denn seine Säure hatte einen Stich ins Grünliche. In ganz reinem Zustande geht jedoch der Säure diese grünliche Farbe ab.

Für die Abscheidung der reinen Säure aus dem chlorogensauren Kali-Coffein hat sich folgende Methode am besten bewährt; sie hat auch den Vorteil, dass dabei der Gebrauch von Schwefelwasserstoff vermieden wird. Es wurde wie folgt verfahren:

50 Gr chlorogensaures Kali-Coffein wurden in etwa

200 cc Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelsäure das Kali in Kaliumsulfat übergeführt. Ist durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform das Coffein der Lösung groszenteils entzogen, so krystallisiert über Nacht eine beträchtliche Menge Chlorogensäure aus. Diese wird an der Pumpe abgesogen und kann durch Krystallisieren aus Wasser leicht rein erhalten werden.

Aus dem Filtrat gewinnt man die noch gelöste Menge dieser Säure, wenn man erst die Reste Coffein vollständig mit Chloroform fortschafft und dann zum dünnen Sirup eindampft. Durch Vermischen mit Alkohol fällt das Kaliumsulfat aus und das Filtrat giebt nun beim Eindampfen weitere Krystalle der Chlorogensäure.

Die reine Chlorogensäure bildet aus Wasser Büschel von Krystallnadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei $206 - 207^{\circ}$ schmelzen. Nach GRIEBEL soll der Schm. P. $202 - 203^{\circ}$ sein; jedoch war seine Säure nicht ganz weisz und wahrscheinlich auch nicht vollständig coffeinfrei.

Ich habe meine Säure noch besonders einer Prüfung auf Coffein unterzogen und dazu 2 Gr in Wasser gelöst und diese Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Chloroforms darf kein strahlig-krystallinischer Rückstand von Coffein erhalten werden.

Die Chlorogensäure hat einen adstringierenden, schwach sauren Geschmack. In Wasser ist sie etwa zu 4% löslich; sie löst sich leicht in Aethyl-, Isobutylalkohol und Aceton. Essigaether löst sie nur sehr wenig, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff gar nicht.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

- | | | | | | | | | | | |
|-----|-------|-----|-------|-------|-----|-----------------|-----|------|-----|-------------------|
| I. | 188.6 | Mgr | gaben | 366.4 | Mgr | CO ₂ | und | 87.7 | Mgr | H ₂ O. |
| II. | 171.6 | " | " | 331.6 | " | " | " | 79.1 | " | " |

Gefunden: ..		Ber. f. $C_{32}H_{38}O_{19}$
I	II	
C 52.98%	52.70%	C 52.90%
H 5.17%	5.12%	H 5.22%

Die Chlorogensäure ist optisch aktiv und linksdrehend.
Ich fand für:

$\alpha = -0.67$ ($c=1$; $l=2$; $t=25$), woraus $[\alpha]_D = -33.5$.

$\alpha = -1.94$ ($c=2.96$; $l=2$; $t=25$), „ „ „ $= -32.7$.

Als Mittelwert kann somit $[\alpha]_D$ zu -33.1 angenommen werden. Die Säure ist zweibasisch und stärker wie Essigsäure. Sie kann mit Kalilauge als 2-basische Säure titriert werden, wobei man keinen Indikator zu verwenden braucht, da der Endpunkt durch Gelbfärbung der Lösung angezeigt wird.

498.8 Mgr. verbrauchten 13.6 cc n/10 Lauge bis zur Gelbfärbung, während sich für eine Säure obiger Zusammensetzung 13.7 cc berechnet.

Das Verhalten gegenüber Reagentien erhellt aus folgender Zusammenstellung:

EISENCHLORID färbt die Lösung grasgrün; Zusatz von Sodalösung verwandelt die Farbe in blau und rotviolett.

Wenn man die Säure mit BRAUNSTEIN und verdünnter Schwefelsäure kocht, wird der Geruch von Chinon bemerkbar.

SILBERNITRAT wird beim Erwärmen reduziert;

FEHLING'sche KUPFERLÖSUNG hingegen zeigt nur schwache Reduction.

KALILAUGE giebt mit der wässrigen Lösung eine gelbrote Farbe, welche an der Luft nachdunkelt.

BARIUMHYDROXYD verhält sich in gleicher Weise; es entsteht kein Niederschlag. Die Flüssigkeit wird jedoch von der Oberfläche her nach einiger Zeit getrübt durch die Bildung von kohlenisaurem Baryt.

AMMONIAK färbt die Lösung anfangs gelb, jedoch neigt

sie sehr zur Oxydation, wobei die Farbe in grün übergeht. Aus diesem Grunde hat PAYEN die Säure Chlorogensäure genannt.

Mit einer alkoholischen KALI- oder NATRONLÖSUNG entsteht in einer alkoholischen Lösung der Säure sogleich ein intensiv gelber Niederschlag.

URANYLACETAT giebt in einigermassen verdünnten Lösungen eine rotbraune Verfärbung; in konzentrierteren Lösungen wird ein Präcipitat gebildet.

BROMWASSER wird entfärbt; ein Niederschlag wird dabei nicht gebildet.

BLEIACETAT giebt eine gelbe Fällung von basisch-chlorogensaurem Blei. Wird die Flüssigkeit vorher mit Essigsäure angesäuert, so entsteht eine weisse Trübung, welche sich in mehr Essigsäure löst.

Die Chlorogensäure mit ZINKCHLORID zusammengesmolzen, giebt eine blutrote bis dunkelrote Schmelze.

Beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure wird ein violetter Rückstand erhalten.

In einer Gelatinelösung wird kein Niederschlag hervorgerufen. Wird jedoch zu gleicher Zeit Kochsalzlösung hinzugefügt, so wird Gelatine gefällt. Das nämliche Verhalten Gelatine gegenüber habe ich mit Gallussäure beobachten können.

Durch tierische HAUT kann die Chlorogensäure ihren Lösungen nicht entzogen werden.

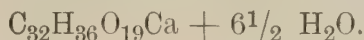
Wenn man die Chlorogensäure mit molekularen Mengen salzsaurem Semicarbazid und essigsäurem Natrium erwärmt, so kommt beim Erkalten kein Semicarbazon zur Abscheidung. Beim Eindampfen über Schwefelsäure kristallisiert das chlorogensaure Natron aus.

Es wurde weiter noch konstatiert, dass die Chlorogensäure in wässriger Lösung mit essigsäurem Phenylhydrazin erwärmt kein Hydrazon bildet; wir können somit folgern, dass sie keine CO-Gruppe enthält.

DIE CHLOROGENSAUREN SALZE.

Von den Salzen mit anorganischer Base krystallisiert das Calciumsalz am leichtesten; von den mit organischer Base wurden das Benzidin- und das Strychninsalz im krystallisierten Zustande dargestellt. Die Salze des Cinchons und des Brucins wurden nur als amorphe, glasartige Massen erhalten beim Verdampfen molekularer Mengen der Säure und des Alkaloides in alkoholischer Lösung.

CHLOROGENSAURES CALCIUM.



Dieses Salz wurde dargestellt durch Auflösen von Calciumcarbonat (1 Mol) in einer heissen Lösung der Chlorogensäure (1 Mol). Beim Erkalten krystallisiert es in langen weissen Nadeln, welche aus heissem Wasser umkrystallisiert werden können, dabei jedoch eine schwach gelbliche Farbe annehmen.

Noch soll darauf hingewiesen werden, dass es unbedingt nötig ist für die Darstellung des Calciumsalzes von reiner coffeinfreier Chlorogensäure auszugehen; sonst bekommt man ein coffeinhaltiges Salz und folglich zu niedrige Werte bei der Analyse.

Lufttrocken hält das chlorogensaure Calcium $6\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das beim Trocknen bei 100° entweicht.

I. 585.6 Mgr verloren bei 100° 78.3 Mgr an Gewicht.

II. 964.2 „ „ „ „ 125.1 „ „ „

III. 931.4 „ „ „ „ 124.5 „ „ „

Gefunden : Berechnet für :

I II III $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_{19}\text{Ca} + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}.$

Kr. W. 13.37% 12.98% 13.38% $6\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. . 13.28%

Die Resultate der Kalkbestimmungen im bei 100° getrockneten Salz sind die folgenden:

I. 507.3 Mgr gaben 37.8 mgr CaO.

II. 839.1 „ „ 61.9 „ „

Gefunden: Ber. f. $C_{32}H_{36}O_{19}Ca$.

I II.

CaO . . . 7.55% 7.38% CaO . . . 7.33%

Schliesslich wurde die Richtigkeit meiner Chlorogensäure-Formel noch durch die Elementaranalyse des Kalksalzes bestätigt. Die erhaltenen Daten sind folgende:

I. 151.5 Mgr gaben 277.8 Mgr. CO_2 und 65.7 Mgr H_2O .

II. 172.3 „ „ 314.2 „ „ „ 74.8 „ „

III. 177.8 „ „ 326.3 „ „ „ 72.4 „ „

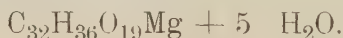
Gefunden: Ber. f. $C_{32}H_{36}O_{19}Ca$.

I II III

C. . . 50.02% 49.74% 50.05% C. . . 50.26%

H. . . 4.52% 4.82% 4.52% H. . . 4.71%

CHLOROGENSAURES MAGNESIUM.



Zur Darstellung wurden 110 Mgr Magnesiumoxyd in verdünnter Essigsäure gelöst und diese Lösung mit einer wässrigen Lösung der Chlorogensäure gemischt. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert und der Rückstand mit verdünntem Weingeist übergossen. Innerhalb 24 Stunden kamen dann weisse Prismen zur Abscheidung, welche zwischen Flieszpapier getrocknet 5 Mol. Krystallwasser besaßen.

547.5 Mgr verloren bei 100° 59.7 Mgr an Gewicht.

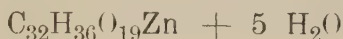
Gefunden. Ber. f. $C_{32}H_{36}O_{19}Mg + 5 H_2O$.

Kr. Wasser. 10.90% 5 H_2O 10.74%

Durch Verbrennen von 491.5 mgr des bei 100° getrockneten Salzes wurden 26.8 Mgr MgO erhalten.

Gefunden :	Ber. f. $C_{32}H_{36}O_{19}Mg$
MgO. . . . 5.44%	MgO. . . . 5.40%

CHLOROGENSAURES ZINK.



Die Darstellung ist analog der beim Magnesiumsalz erwähnten. Das Zinksalz scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung über Schwefelsäure meistens in halbfesten Kugeln ab. Wenn die Flüssigkeit weit genug konzentriert war, wurde die Mutterlauge abgegossen und die halbfesten Massen mit verdünntem Alkohol übergossen. Innerhalb 24 Stunden wurde dann der Uebergang in fast weisse Krystallaggregate beobachtet, welche 5 Mol. Krystallwasser enthielten.

I. 624.1 Mgr. verloren bei 100° 65.7 Mgr an Gewicht

II. 1.0438 „ „ „ „	109.9 „ „ „
Gefunden :	Ber.f. $C_{32}H_{36}O_{19}Zn + 5H_2O$.

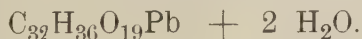
I II

Kr. W. 10.53%	10.51%	5 H ₂ O. . . . 10.48%
---------------	--------	----------------------------------

934.9 Mgr getrocknetes Salz gaben beim vorsichtigen Eindampfen mit Salpetersäure und nachfolgenden Glühen 93.9 Mgr ZnO. Es ist sehr schwer jeden Verlust durch Verpuffung zu vermeiden.

Gefunden :	Ber. f. $C_{32}H_{36}O_{19} Zn$
ZnO. 10.05%	ZnO 10.26%

CHLOROGENSAURES BLEI.



Wenn man Bleizucker und Chlorogensäure in mole-

kularen Mengen in Wasser gelöst zusammenfügt, so bekommt man einen gelben Niederschlag, welcher durch Zusatz von Essigsäure in Lösung geht. Wird diese Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, so scheidet sich anfangs wenig von einer amorphen Masse ab, welche durch Filtrieren beseitigt wurde. Beim weiteren Konzentrieren des Filtrates kamen glashelle Tafeln des normalen chlorogensauren Bleis zur Abscheidung. Diese konnten um wenig anhaftendes amorphes Salz zu entfernen mit etwas Wasser abgespült werden und kamen dann zwischen Flieszpapier getrocknet zur Analyse.

745.0 Mgr verloren bei 100° 29.5 mgr an Gewicht.

Gefunden :	Ber. f. $C_{32}H_{36}O_{19}Pb + 2 H_2O$
Kr. Wasser . . . 3.95%	2 H_2O 3.72%

713.2 Mgr. getrocknetes Salz lieferten 168.7 M. PbO .

Gefunden :	Ber. f. $C_{32}H_{36}O_{19}Pb$.
PbO 23.66%	PbO 23.94%

BASISCH-CHLOROGENSAURES BLEI.



Das basisch-chlorogensaure Blei entsteht, wenn man die Säure oder die wasserlöslichen Salze mit normalem oder basischem Bleiacetat fällt. Für die Darstellung dieses Salzes wurde wie folgt verfahren:

1.5 Gr Chlorogensäure wurden in heissem Wasser gelöst und die Säure mit der berechneten Menge doppelkohlensaurem Natron in das Natriumsalz übergeführt; dann wurde eine Lösung von 4 Gr Bleizucker in soviel Wasser hinzugefügt, dass die Gesamtmenge Wasser 150 cc betrug. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde an der Pumpe abgesogen, nochmals in 50 cc heissem Wasser verteilt und dies

noch zweimal wiederholt. Zuletzt wurde noch dreimal mit 15 cc heissem Wasser auf dem Filter nachgewaschen.

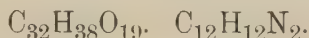
Beim Bewahren an der Luft, schneller beim Trocknen bei 100° färbt sich das Salz grünlich.

Das bei 100° getrocknete Salz kam zur Analyse.

282.1 Mgr gaben bei vorsichtiger Verbrennung 136.8 mgr Bleioxyd.

Gefunden:	Ber. f. $C_{32}H_{36}O_{19}Pb \cdot 2PbO$.
PbO. 48.50%	PbO. 48.58%

CHLOROGENSAURES BENZIDIN.



Wenn man molekulare Mengen Chlorogensäure und Benzidin in wenig Alkohol gelöst zusammenfügt, so fängt nach kurzer Zeit das normale Benzidinsalz zu krystallisieren an. Nach 24 Stunden ist die Abscheidung nahezu quantitativ.

Das Salz bildet kleine Warzen von Krystallnadelchen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Es kam für die Darstellung Benzidin von MERCK zur Anwendung, das vorher im Vakuum destilliert war. Der Schm.p. dieses gereinigten Benzidins war 128°; es löste sich in Alkohol ganz farblos.

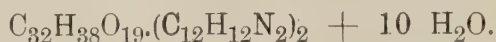
Der Schm.p. des chlorogensauren Benzidins wurde unter Aufschäumen bei 166° gefunden.

Die Resultate der Analyse standen im Einklange mit den für obige Formel berechneten Werten.

179.0 Mgr gaben 382.8 Mgr CO_2 und 90.4 Mgr H_2O .

Gefunden:	Ber. f. $C_{32}H_{38}O_{19}C_{12}H_{12}N_2$.
C. 58.32%	C. 58.02%
H. 5.60%	H. 5.50%

BASISCH-CHLOROGENSAURES BENZIDIN.



Wenn man das oben beschriebene normale Benzidinsalz in heissem Wasser löst, so scheidet sich beim Erkalten das basische Salz in weissen Nadelchen ab. Durch wiederholtes Krystallisieren aus heissem Wasser färbt es sich wenig grau.

Der Schm.p. wurde etwas höher gefunden wie der des normalen Salzes (170—171°); auch wurde beim Schmelzen kein Aufschäumen beobachtet.

Durch Trocknen bei 100° konnten 10 Mol Krystallwasser ausgetrieben werden.

I. 485.0 Mgr verloren dabei 66.6 Mgr. an Gewicht.

II. 482.7 " " " 67.7 " " "

Gefunden : Berechnet für :

	I	II	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_{19} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$
Kr. w.	13.73%	14.02%	10 H ₂ O. . . 14.20%

Die Verbrennungen gaben folgende Daten :

I. 141.9 Mgr. gaben 320.4 Mgr. CO₂ und 75.4 Mgr H₂O

II. 163.0 " " 365.4 " " " 81.4 " "

III. 247.5 " " 12.0 cc N (über Kalilauge vom

Sp. G. 1.27 gemessen. B=739 MM; t=28°).

Gefunden : Berechnet für :

	I	II	III	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_{19}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2$
C. . .	61.58%	61.14%	—	C. . . . 61.43%
H . . .	5.91%	5.55%	—	H 5.67%
N	—	—	5.20%	N 5.12%

CHOROGENSAURES STRYCHNIN.



Das chlorogensaure Strychnin krystallisiert in kleinen

Prismen, welche zu Wäzchen vereinigt sind, wenn man eine alkoholische Lösung aequimolekularer Mengen beider Substanzen bei gelinder Wärme verdunstet. Das Salz schmilzt bei 235° unter Aufschäumen. Zwischen Flieszpapier getrocknet besasz es 2 Mol Krystallwasser.

668.2 Mgr verloren bei 100° 10.4 Mgr.

Gefunden:	Ber. f. obige Zusammensetzung:
Kr. W. . . . 1.56%	2 H ₂ O. 1.45%

Die Stickstoffbestimmungen nach DUMAS gaben folgende Daten.

371.0 Mgr gaben 11.4 cc N (B=739 mm, t=27.)

260.6 „ „ 8.0 cc N („ „ „ t=25.)

Der Stickstoff wurde in beiden Fällen über Kalilauge von 1.27 gemessen.

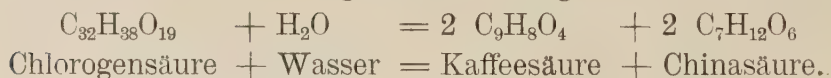
Gefunden:	Ber. f. obige Zusammensetzung.
I II	
N. . . 3.33% 3.36%	N. 3.42%

DIE ALKALISPALTUNG DER CHLOROGENSÄURE.

Die Chlorogensäure ist gegenüber Alkalien und Säuren nicht beständig. Erst soll hier die Einwirkung der Alkalien besprochen werden, weil die dabei entstandenen Reaktionsprodukte mit bekannten Substanzen identifiziert werden konnten. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass dabei zwei bekannte Säuren aus der Chlorogensäure hervorgehen, die Kaffeesäure und die Chinasäure.

In der Einleitung habe ich schon darauf hingewiesen, dass ZWINGER und SIEBERT früher Chinasäure aus den Kaffeebohnen abgeschieden haben, aber dass es nicht mit Sicherheit feststeht, dass diese Säure präformiert im Kaffee vorkommt. Im Gegenteil ist wohl anzunehmen, dass die Chinasäure bei der befolgten Isolierungsmethode aus der Chlorogensäure entstanden ist.

Die Spaltung der Chlorogensäure in Kaffeesäure und Chinasäure wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Bei der Alkalispaltung wurde wie folgt verfahren:

7.5 Gr. Chlorogensäure wurden einem Gemisch von 15 cc. Kalilauge (Sp. G. 1.27) und 20 cc. Wasser hinzugesetzt. Die Säure geht unter kräftiger Wärmeentwicklung mit gelbbrauner Farbe in Lösung; um die Reaktion zu Ende zu führen genügt es die Lösung während einer halben Stunde sich selbst zu überlassen. Weitere Wärmezufuhr ist überflüssig. Die Lösung wird dann mit 25 cc. Wasser verdünnt und mit soviel Schwefelsäure von 20% ver-

setzt, dasz alle Kaliumhydroxyd in Kaliumsulfat verwandelt ist. Die vorhergehende Verdünnung mit Wasser ist nötig um sicher zu sein, dasz das Kaliumsulfat gelöst bleibt.

Die bei der Reaktion entstandene Kaffeesäure fängt gleich zu krystallisieren an und scheidet sich groszenteils aus der Lösung ab. Die Krystalle werden abgesogen und mit wenig Wasser gewaschen. Die in der Mutterlauge noch gelöste Kaffeesäure kann durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether daraus gewonnen werden. In dieser Weise wurde eine Totalausbeute von 3.7 Gr. Kaffeesäure erhalten oder 49.3% der angewandten Chlorogensäure. Theoretisch berechnet sich für die Formel $C_{32}H_{38}O_{19}$, wenn daraus 2 Moleküle Kaffeesäure hervorgehen, 49.6%; das Resultat ist somit in ausgezeichnete Uebereinstimmung mit der Theorie.

Das Filtrat von der Kaffeesäure, woran die noch gelöste Säure durch Schütteln mit Aether entzogen war, reagierte sauer.

Es wurde mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen; im Destillat konnten keine flüchtigen Fettsäuren aufgefunden werden wie GRIEBEL es für seine Kaffeegebsäure angiebt. Auch konnte gezeigt werden, dasz Zucker unter den Spaltungsprodukten der Chlorogensäure nicht vorkommt.

Zur Isolierung der zweiten Spaltungssäure wurde das Filtrat zum dünnen Sirup eingedampft und dann mit 96% Alkohol versetzt um das Kaliumsulfat zu entfernen. Das alkoholische Filtrat, von neuem zum Sirup eingedampft, zeigte keine Neigung zu krystallisieren. Es wurde daher versucht die Säure als Salz zu isolieren. Orientierende Proben lehrten, dasz dafür das Zinksalz am geeignetsten war.

Die infolgedessen bevorzugte Methode war folgende:

Der Sirup wurde in Wasser gelöst und mit Zinkoxyd erhitzt bis zur Abstumpfung der Säure. Der Ueberschuss an Zinkoxyd wurde abfiltriert und das Filtrat zum dünnen Sirup eingedampft, wobei harte Krystalle des Zinksalzes zur Abscheidung kamen. Die anhängende braune Mutterlauge liess sich zwischen Flieszpapier absaugen, wobei das Salz nur wenig gefärbt zurückblieb. Die Ausbeute aus 7.5 Gr. Chlorogensäure betrug 3.5 Gr., was an 3 Gr. Chinasäure beantwortet oder 40% vom Ausgangsmaterial, während die Theorie für obige Formel 52.9% fragt. Wenn wir in Betracht ziehen, dass die Abscheidung des chinasäuren Zinkes notwendig mit grösseren Verlusten gepaart geht, so erkennen wir, dass der gefundene Wert sich mit obiger Formel deckt.

Aus dem Zinksalze wurde die freie Säure dargestellt; dazu wurde das Salz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand, welche aus Zinksulfat und freier Chinasäure besteht, wurde mit 96% Alkohol ausgekocht. Dabei geht nur die Chinasäure in Lösung und krystallisiert beim Verdunsten der weingeistigen Lösung aus.

Die in dieser Weise erhaltenen Krystalle der Chinasäure haben dazu gedient um die nicht krystallisierenden Sirupe, wovon oben die Rede war, zu impfen und so zur Krystallisation anzuregen. Bei späteren Darstellungen der Chinasäure konnte dann der Umweg über das Zinksalz vermieden werden. Die abgeschiedene Chinasäure ist leicht von der anhaftenden braunen Mutterlauge zu trennen und lässt sich durch Krystallisieren aus Wasser bequem vollständig rein darstellen.

KAFFEEESÄURE.

Die bei der oben beschriebenen Spaltung erhaltene

Kaffeesäure war noch nicht ganz rein und schmolz bei 185—190°. Selbst durch wiederholtes Krystallisieren aus heissem Wasser ist es schwer eine Säure vom richtigen Schm.p. zu erhalten. Es wurde daher vorgezogen sie erst ins Diacetylderivat überzuführen und daraus später zu regenerieren.

DIACETKAFFEESÄURE.



5 Gr. Kaffeesäure wurden während einer Stunde mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht und dann mit 250 cc. heissem Wasser kräftig geschüttelt; dabei scheidet sich wenig braune Schmiere ab, die über Watte abfiltriert wurde. Das Reaktionsprodukt, das sich beim Erkalten abscheidet, wurde durch wiederholtes Krystallisieren aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen Nadelchen vom Schm.p. 191—192° erhalten.

TIEMANN und NAGAI fanden für den Schm.p. der Diacetkaffeesäure 190—191°.

Die Identität meiner Substanz mit der Diacetkaffeesäure wurde weiter durch die Analyse bestätigt.

122.2 Mgr. gaben bei der Verbrennung 262.1 Mgr. CO_2 und 48.5 Mgr. H_2O .

Gefunden:	Ber. f. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$.
C 58.50%	C 59.08%
H 4.41%	H 4.55%

Zur Acetylbestimmung wurde die Substanz mit 2 CC Kalilauge vom Sp.G.1.27 verseift, dann mit 10 cc Phosphorsäure versetzt und während $\frac{1}{2}$ Stunde mit Rückflusz gekocht, um die aus der Kalilauge stammende Kohlensäure auszutreiben. Erst dann wurde die abgespaltene Essig-

säure mit Wasserdämpfen abdestilliert und im Filtrat durch Titrieren mit n/10 Lauge und Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

116.2 Mgr verbrauchten 8.80 cc n/10 Lauge.

Gefunden :	Ber. f. $C_{13}H_{12}O_6$
Acetyl . . 32.5%	Acetyl . . 32.6%

KAFFEESÄURE.



Wenn man die Diacetkaffeesäure kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge erwärmt und dann Salzsäure zusetzt so fällt die freie Säure aus. Diese wurde nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den Schm.p. 194—195°. Dies ist in Uebereinstimmung mit den Angaben von BAMBERGER ¹⁾, der 195° fand. Uebrigens findet man in der Litteratur ziemlich auseinandergehende Angaben für den Schm.p. der Kaffeesäure. KUNZ-KRAUSE und GRIEBEL geben beide 198—199° an und HOFMANN ²⁾ fand für die Kaffeesäure aus dem Schierling selbst 213°, während HAYDUCK ³⁾ für eine synthetisch aus Protokatechualdehyd und Malonsäure erhaltene Säure den Schm.p. 203—205° fand.

Die Identität meiner Säure mit der Kaffeesäure bestätigte sich bei der Elementaranalyse und im Verhalten Reagentien gegenüber.

106.7 Mgr gaben 233.8 Mgr CO₂ und 42.8 Mgr. H₂O.

Gefunden :	Ber. f. $C_9H_8O_4$
C. 59.74%	C. . . . 60.00%
H 4.46%	H 4.44%

Die Kaffeesäure giebt mit Eisenchlorid die nämliche

1) BAMBERGER. Monatsh. 12. S. 444.

2) HOFMANN. Ber. 17. S. 1922.

3) HAYDUCK. Ber. 36. S. 2930—36.

grasgrüne Verfärbung wie die Chlorogensäure; auch zeigte sich mit Sodalösung derselbe Farbumschlag wie ich dort beschrieben habe.

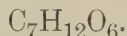
Barytlösung färbt die Lösung gelb.

Dasselbe wurde mit Ammoniak beobachtet; nach einiger Zeit wird die Farbe gelbrot. Ein Farbenwechsel ins Grüne wird hierbei nicht erhalten.

Silbernitratlösung wird durch die Kaffeesäure reduciert.

Mit Bleiacetat entsteht eine citronengelbe Fällung.

CHINASÄURE.



Die Chinasäure wurde durch Krystallisieren aus Wasser in monoklin entwickelten Prismen erhalten. Der Schm. p. fand ich bei 162° ; auch konnte gezeigt werden, dass ein Gemisch von meiner Säure mit reiner Chinasäure von Merck keine Erniedrigung im Schmelzpunkte aufweist. In der Litteratur wird für den Schm.p. der Chinasäure $161,6^\circ$ angegeben.

Die spezifische Drehung wurde mit dem LIPPICH'schen Apparat bestimmt und für eine wässrige Lösung von 5% bei $25,5^\circ$ zu $-42,1^\circ$ gefunden. In genügender Uebereinstimmung damit steht der von THOMSON angegebene Wert $[\alpha]_D = -44$.

Mit der wässrigen Lösung der Säure wurden folgende Reaktionen beobachtet:

Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reduciert, Quecksilberchlorid jedoch nicht.

Die freie Säure und ihre Salze werden durch Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig entsteht ein weisses Präcipitat.

Die Säure enthält kein Krystallwasser und gab bei einer Verbrennung auf Chinasäure stimmende Werte.

110.5 Mgr gaben 178.0 Mgr CO₂ und 64.3 Mgr H₂O.

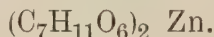
Gefunden :		Ber. f. C ₇ H ₁₂ O ₆ .	
C	43.92%	C	43.73%
H	6.46%	H	6.25%

Das Mol. Gewicht wurde durch Titrieren der wässrigen Lösung mit Phenolphthalein als Indikator festgestellt und folgendes gefunden.

448.0 Mgr der Säure verbrauchten 22.9 cc n/10 Lauge bis zur Rotfärbung.

Gefunden :		Ber. f. C ₇ H ₁₂ O ₆ .	
Mol. Gew. . .	196.	Mol. Gew. . .	192.

CHINASAURES ZINK.



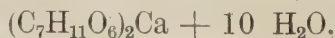
Wie früher erörtert wurde, habe ich anfangs die Chinasäure in Form des Zinksalzes abgeschieden. Das Salz kam dabei in harten Krystallkrusten zur Abscheidung und konnte durch Krystallisieren leicht rein erhalten werden. Es wurde zu diesem Zweck in heissem Wasser gelöst und dieser Lösung Alkohol zugesetzt; dadurch begann die Krystallisation bald und wurde durch Verdampfen bei gelinder Wärme unterstützt.

Das Salz ist rein weisz und krystallwasserfrei.

Für eine Zinkoxydbestimmung wurde in üblicher Weise verfahren und dabei aus 672.5 Mgr 121.4 Mgr Zinkoxyd erhalten.

Gefunden :		Ber. f. (C ₇ H ₁₁ O ₆) ₂ Zn.	
ZnO	18.05%	ZnO	18.17%

CHINASAURES CALCIUM.



Das Salz wurde in Blättchen krystallisiert erhalten, welche lufttrocken 10 Mol. Krystallwasser besaßen.

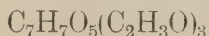
Da es schon bei etwa 50° in seinem Krystallwasser schmilzt, wurde es erst über Schwefelsäure und dann bei 120° getrocknet. Der Gewichtsverlust von 870.7 Mgr betrug 256.3 Mgr.

Gefunden:	Ber. f. $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10 H_2O$.
Kr. Wasser . . 29.45%	10 H_2O 29.90%

433.1 Mgr des trocknen Salzes gaben beim Verbrennen und Glühen 57.4 Mgr CaO.

Gefunden:	Ber. f. $(C_7H_{11}O_6)_2Ca$.
CaO 13.25%	CaO 13.27%

TRIACETYLCHINID.



Ein sehr schönes Derivat für die Identifizierung der Chinasäure ist das Triäcetylchinid, das nach den Angaben von ERWIG und KÖNIGS ¹⁾ dargestellt wurde.

1 Gr Säure wurde während 7 Stunden mit 7 cc Essigsäureanhydrid gekocht und dann wiederholt auf dem Wasserbade mit Alkohol abgedampft um das überschüssige Anhydrid zu entfernen. Der dünne Sirup krystallisierte dann innerhalb 24 Stunden. Die erhaltenen Krystalle wurden 3 Mal mit kaltem Aether gewaschen und dann einigemal aus heissem 96% Alkohol umkrystallisiert. Das in dieser Weise erhaltene Präparat stellte rein weisse Krystallnadeln dar, die vollkommen dem Triäcetylchinid aus Chinasäure von MERCK dargestellt glichen. Beide Präparate schmolzen bei 133—134°: ERWIG und KÖNIGS geben den Schm.p. zu 132° an. Auch das Gemisch beider Präparate schmolz bei 133—134°.

Das Triäcetylchinid ist bitter und reagiert vollkommen neutral gegenüber Lackmus.

1) ERWIG und KÖNIGS. Ber. 22. S. 1458.

Die Identität beider Substanzen war somit nicht zweifelhaft. Sie wurde zum Ueberflus noch durch eine Elementaranalyse und durch Titrieren festgestellt.

120.6 Mgr der Substanz gaben 229.5 Mgr CO_2 und 57.6 Mgr H_2O .

Gefunden:	Ber. f. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8$.
C. 51.90%	C. 52.00%
H 5.21%	H 5.33%

Wenn man 127.2 Mgr der Substanz mit einem Ueber-
schusz an n/10 Natronlauge kocht, so löst sie sich ganz
farblos; die überschüssige Lauge lässt sich leicht mit
n/10 Säure zurücktitrieren, wobei Phenolphthalein als
Indikator gebraucht wird.

Gefunden:	Ber. f. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8$
n/10 Lauge . . 16.85 CC	n/10 Lauge . . 16.96 CC

DIE SÄURESPALTUNG DER CHLOROGENSÄURE.

Während die Chlorogensäure wie oben gezeigt wurde
durch Alkali glatt zu Kaffeesäure und Chinasäure ver-
seift wird, verläuft die Einwirkung anorganischer Säuren
der Hauptsache nach anders.

Wenn man die Chlorogensäure mit verdünnten anor-
ganischen Säuren kocht, so spaltet sich Kohlensäure ab,
welche in bekannter Weise mit Barytwasser nachgewiesen
wurde. Die Menge, welche sich dabei abspaltet, wurde
bestimmt durch die Kohlensäure in gewogenen Apparaten
festzulegen.

I. 496 Mgr gaben bei 9-stündigem Kochen mit 25 CC
5% Schwefelsäure 41.3 Mgr CO_2 . Nach 3 Stunden ist
die Reaktion groszenteils beendet.

II. Mit 25 CC 5°/o Salzsäure wurde aus 586 Mgr Chlorogensäure bei 3-stündiger Reaktionsdauer 46.3 Mgr CO₂ erhalten.

Gefunden :		Berechnet für :
I	II	C ₃₂ H ₃₈ O ₁₉
CO ₂ 8.3°/o	7.9°/o	2CO ₂ 12.1°/o

Hieraus geht hervor, dass die Chlorogensäure sich mit anorganischen Säuren zu etwa 70°/o unter Abgabe von Kohlensäure zersetzt. Die andere 30°/o verwandeln sich wie bei der Alkalispaltung in Kaffeesäure und Chinasäure.

Die Reaktionsflüssigkeit ist sowohl nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure als mit Salzsäure rotviolett gefärbt und trübe und zeigt eine kräftige blaue Fluorescenz. Der Farbstoff wird mit Aether ausgeschüttelt. Schüttelt man dann mit einer neuen Menge Aether, so lässt dieser beim Verdunsten Krystalle von Kaffeesäure zurück, die mit Eisenchlorid die bekannte grüne Farbenreaktion liefern. Wird die ausgeschüttelte Lösung dann mit Bariumcarbonat aufgeköcht und filtriert, so bekommt man eine farblose Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid Gelbfärbung giebt ebenso wie die Chinasäure.

Das Reaktionsprodukt, das neben Kohlensäure aus der Chlorogensäure hervorgeht, habe ich noch nicht in analysierbarer Form isolieren können.

ACETYLIERUNG DER CHLOROGENSÄURE.

Ich habe mich auf verschiedenen Wegen bemüht zu einem krystallinischen Acetylderivat zu gelangen und ist mir dies nach einigen Misserfolgen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gelungen. Das Studium dieses sehr schön krystallisierenden Derivates

hat, wie ich weiter unten darlegen werde, zu Resultaten geführt, die in Zusammenhang mit den Ergebnissen der Säure- und Alkalispaltung in ganz eleganter Weise die Strukturzusammensetzung der Chlorogensäure beleuchtet haben. Ich möchte sagen, dass eben das Acetylderivat den Schlüssel zur Strukturkenntnis der Chlorogensäure abgegeben hat.

Zuerst wurde die Acetylierung durch Kochen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid versucht; jedoch wurde beim Versetzen mit Wasser das Reaktionsprodukt nur als Sirup gefällt, welcher nicht fest wurde und sich auf keiner Weise krystallisieren liess. Mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat konnten keine besseren Resultate erzielt werden. Es gelang jedoch den Zweck mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Schwefelsäure zu erreichen, wobei die am meisten geeigneten Verhältnisse ausprobiert werden mussten. Dies führte zu folgendem Verfahren:

Man setzt 15 Tropfen (= 375 Mgr.) konzentrierte Schwefelsäure zu 25 CC Essigsäureanhydrid und löst in diesem Gemisch 5 Gr Chlorogensäure zu kleinen Portionen, so dass die Flüssigkeit sich nur wenig erwärmt. Wenn alle Chlorogensäure eingetragen ist, hat man eine farblose oder nur wenig gelbliche Lösung bekommen, welche man noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lässt. Dann wird in die 10—20-fache Menge Wasser ausgegossen und kräftig geschüttelt, wobei das Acetylderivat sich alsbald fest abscheidet. Es wurde am folgenden Morgen abgesogen und aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Die Ausbeute betrug aus obiger Menge 5—6 Gr.

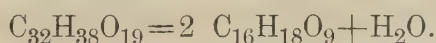
Um das Acetylderivat ganz rein zu erhalten, wird es am besten darnach getrocknet und einmal aus siedendem Benzol krystallisiert. Es bleibt dabei wenig amorphe Substanz ungelöst zurück. Wenn man dann noch ein

paarmal aus verdünntem Alkohol krystallisiert, erweist sich der Schm.punkt konstant.

Das Acetylderivat krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, blendend weissen, coffeinähnlichen Nadeln, die bei $180.5-181^{\circ}$ schmelzen und bittren Geschmack zeigen. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, Phenol und Aceton, ziemlich leicht in Aether und Eisessig. Auch von heissem Benzol, Essigaether und verdünntem Alkohol wird es leicht gelöst. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Mit Säuren und Alkalien erleidet es dieselbe Spaltung wie die Chlorogensäure.

Elementaranalyse, Molekulargewichts- und Acetylbestimmungen haben für die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}O_9$ (C_2H_3O)₅ ergeben. Als Mutterstoff haben wir somit die Verbindung $C_{16}H_{18}O_9$ anzusehen, welche bei der Acetylierung nach folgender Gleichung aus der Chlorogensäure entstanden zu denken ist:



Diese Substanz $C_{16}H_{18}O_9$ habe ich Hemichlorogensäure genannt, sodasz das Acetylderivat als ein Pentacetylhemichlorogensäure aufzufassen ist. Eine Verbrennung gab folgende Werte.

119.9 Mgr gaben 243.4 Mgr CO_2 und 56.5 Mgr H_2O .

Gefunden:		Ber. f. $C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5$	
C.	55.36%	C.	55.32%
H	5.23%	H	4.96%

Die Acetylbestimmungen wurden in üblicher Weise durch Verseifen mit Kalilauge und Destillation mit Phosphorsäure ausgeführt, wobei die folgenden Resultate erhalten wurden.

- I. 175.8 Mgr verbrauchten 15.7 cc n/10 Lauge.
- II. 150.0 Mgr verbrauchten 11.6 cc n/10 Lauge.

Gefunden:		Berechnet für:
I	II	$C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5$
Acetyl. . . . 38.4°/o	38.4°/o	Acetyl. . . . 38.1°/o

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch mit Phenol als Lösungsmittel bestimmt und nur in verdünnter Lösung in Uebereinstimmung mit der Theorie gefunden; bei höheren Konzentrationen nimmt es stetig ab.

Gefunden:	Berechnet für:
für $c = 1.37$. $\Delta = 0.178$. M. G. 554	$C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5$
„ $c = 2.11$. $\Delta = 0.287$. M. G. 530	M. G. 564

Wenn man die Pentacetylhemichlorogensäure mit molekularen Mengen salzsaurem Semicarbazid und essigsäurem Natrium in verdünntalkoholischer Lösung erwärmt, so kommt die unveränderte Substanz zur Abscheidung. Ein Semicarbazon konnte auch bei längerer Einwirkungsdauer nicht erhalten werden, sodasz keine CO-Gruppe zugegen ist.

In Chloroformlösung wird Brom nicht sofort entfärbt; dies findet erst allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung statt.

BENZOYLIERUNG DER CHLOROGENSÄURE.

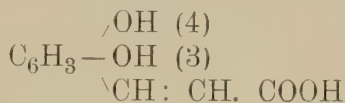
Zur Bestätigung der bei der Acetylierung erzielten Resultate wurde die Chlorogensäure nach verschiedenen Methoden zu benzoyleieren versucht. Dazu wurde die Einwirkung von Benzoessäureanhydrid auf die Säure studiert, ohne dasz es gelingen wollte zu krystallisierten Reaktionsprodukten zu gelangen.

Das Resultat der Benzoylelierung in wässriger Lösung unter Zusatz von doppelkohlensaurem Natron mit Benzoylchlorid war nicht besser. Auch konnte das Ziel nicht durch Benzoyleieren mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung erreicht werden.

THEORETISCHE BETRACHTUNGEN.

Die Kaffee und die Chinasäure, welche aus der Chlorgensäure bei der Einwirkung von Kalilauge hervorgehen, sind beide chemisch gut bekannte Säuren.

TIEMANN und NAGAI ¹⁾ haben gezeigt, dass die Kaffeesäure eine 3,4-Dioxyzimmtsäure folgender Formel ist:



und konnten sie auch synthetisch durch Anwendung der PERKIN'schen Reaktion auf den Protokatechualdehyd erhalten.

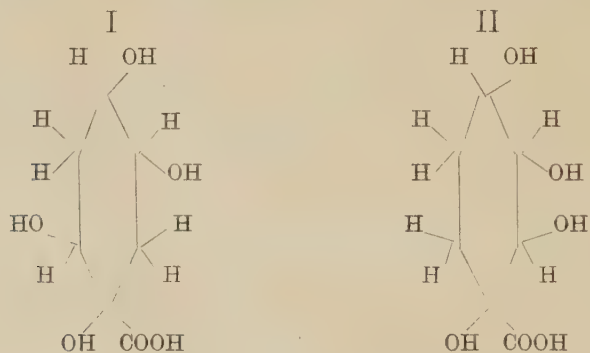
Bezüglich der Chinasäure wurde festgestellt, dass diese bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Benzoessäure überging und danach als eine Tetraoxyhexahydrobenzoessäure zu betrachten ist. Damit stehen die Ergebnisse der Acetylierung im Einklang. Es gelang ERWIG und KÖNIGS ²⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid auf Chinasäure Tetracetylchinasäure (Schm. P. 130—136°) zu erhalten und damit 4 Hydroxylgruppen nachzuweisen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein kommt man, wie oben schon erörtert wurde, zum Triacetylchinid, einem neutral reagierenden Körper, der als Triacetylchinasäurelacton zu deuten ist. Thatsächlich hat sich herausgestellt, dass eine OH-Gruppe sich in γ -Stellung zur Carboxylgruppe vorfindet, sodass eine Lactonisierung leicht möglich erscheint.

Die Stellung der Hydroxylgruppen geht aus folgenden Betrachtungen hervor. Bei der Behandlung mit Brom geht Chinasäure in Protokatechusäure über, die als 3,4-Dioxybenzoessäure erkannt war; damit war die 3,4 Stel-

1) TIEMANN und NAGAI. Ber. 1878. S. 646.

2) ERWIG und KÖNIGS. Ber. 22. S. 1461.

lung zweier OH-Gruppen im Chinasäuremolekül festgestellt. Weiter wurde nachgewiesen, dass sie unter bestimmten Umständen nach Art der α -Oxysäuren leicht Kohlenoxyd abspaltet; so geht sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Hydrochinondisulfosäure über und liefert beim Kochen mit Bleisuperoxyd in wässriger Lösung Hydrochinon. Hinsichtlich der vierten Hydroxylgruppe konnte EYKMAN ¹⁾ aus dem Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit der Chinasäure mit andern Oxysäuren folgern, dass diese sich in der β -Stellung zur COOH-Gruppe befinden muss, sodasz folgende 2 Strukturschemas in Betracht zu ziehen wären.

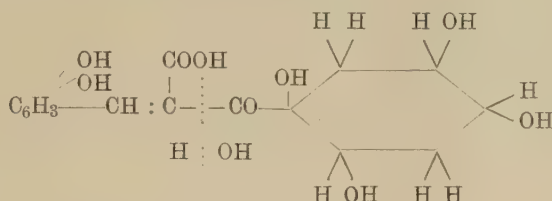


Von diesen beiden Formeln erklärt jedoch die erste in mehr ungezwungener Weise den Uebergang der Chinasäure in Hydrochinon und Hydrochinondisulfosäure, sodasz ich diese als die richtige hinstellen möchte.

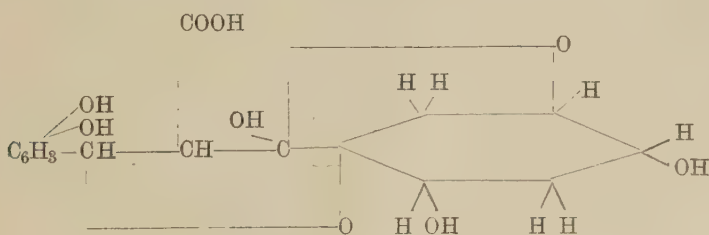
Wie oben dargelegt, erleidet die Chlorogensäure und auch die Pentacetylhemichlorogensäure zweierlei Art Zersetzung je nachdem Alkali oder Säure zur Anwendung kommt und markiert sich dadurch die grosze Analogie mit dem Verhalten einer β -Ketonsäure. Von diesem Gesichtspunkte aus gelingt es wirklich zu einer ungezwungenen Deutung der Untersuchungsergebnisse zu gelangen.

¹⁾ EYKMAN. Ber. 24. S. 1300.

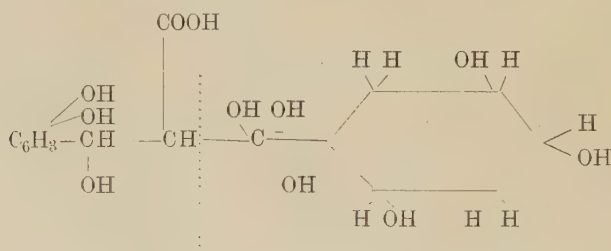
Wir werden, um das hier zu entwickeln, von der Hemichlorogensäure ausgehen, wofür oben die Formel $C_{16}H_{18}O_9$ hingestellt wurde und diese Substanz als eine β -Ketonsäure zu formulieren versuchen. Dabei fällt zunächst auf, dass nur die Kaffeesäure ein Wasserstoffatom am α -Kohlenstoff zur Carboxylgruppe enthält, sodass nur folgende Formulierung möglich erscheint:



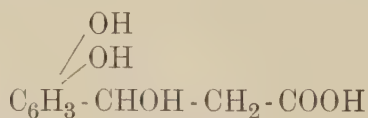
welche die Verseifung zu Kaffeesäure und Chinasäure bei einem Zerfall längs der gestrichelten Linie unter Wasseraufnahme verständlich macht. Auch ist ohne weiteres klar, dass bei der Einwirkung von Säure eine Zersetzung unter Kohlensäureabgabe aus der Carboxylgruppe stattfinden kann. Wenn wir jedoch die Formel etwas näher betrachten, so beobachten wir darin 6 OH-Gruppen, während nach den Resultaten der Acetylierung deren 5 anzunehmen sind. Auch konnte gezeigt werden, dass eine CO-Gruppe in der Pentacetylhemichlorogensäure nicht zugegen ist. Obige Formel entspricht somit nicht dem Thatfachenmaterial und soll daher dermassen geändert werden, dass die empirische Zusammensetzung dieselbe bleibt und den Versuchsergebnissen Rechnung getragen wird. Ich komme dann zum folgenden Schema:



Wie daraus ersichtlich nehme ich zwei Sauerstoffbrücken zwischen γ -Kohlenstoffatomen an und bringe damit zum Ausdruck, dass die Substanz keine CO-Gruppe und nur 5 OH-Gruppen enthält. Auch geht daraus der Mangel einer Aethylenbindung hervor, wofür das Verhalten der Pentacetylhemichlorogensäure gegen Brom spricht. Aus dieser Strukturformel bleiben die Resultate der Alkali- und Säurespaltung ebensogut verständlich wie aus der vorigen. Wir haben uns dabei vorzustellen, dass bei der Einwirkung von Alkali bzw. Säure die Sauerstoffbrücken gesprengt werden unter Bildung von:

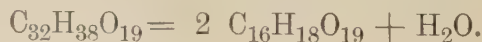


Die zwei OH-Gruppen am selben Kohlenstoffatom spalten bekanntlich leicht Wasser ab und wird dadurch deutlich, dass dieser Körper sich weiter wie eine β -Ketonsäure verhält und sich mit Alkali langs der gestrichelten Linie in Chinasäure und Dioxyphenyl- β -Milchsäure

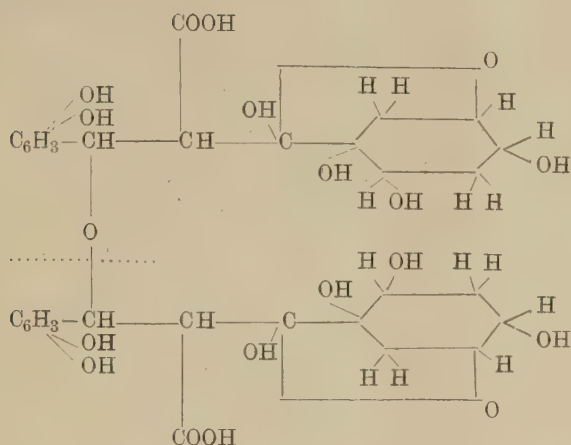


spaltet, welche ganz analog der Umwandlung von Phenyl- β -Milchsäure in Zimmtsäure unter Wasserabspaltung leicht in Kaffeesäure übergeht. Andernteils ist es auch klar, dass obige β -Ketonsäure bei der Säurespaltung eine Umwandlung unter Kohlensäureabgabe erleiden kann.

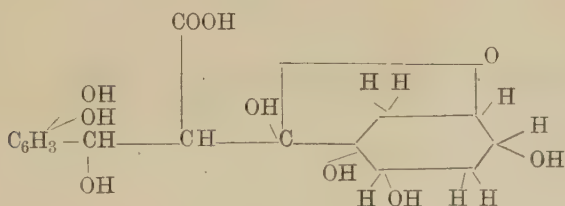
Der Uebergang der Chlorogensäure in Hemichlorogensäure nach



interpretiere ich durch folgende Strukturformel für die Chlorogensäure.



wobei Spaltung längs der punktierten Linie unter Wasseraufnahme stattfindet. Der intermediär entstehende Körper :



gibt unter Wasseraustritt aus 2 γ -ständigen OH-Gruppen die Hemichlorogensäure.

Obige Chlorogensäureformel trägt den verschiedenen experimentellen Ergebnissen Rechnung; d.h.

1. Der 2-Basicität der Chlorogensäure.
2. Der Passivität gegenüber Phenylhydrazin und Semicarbazid.
3. Der Verseifung mit Alkalien zu Kaffeesäure und Chinasäure.
4. Dem Zerfall unter Kohlensäureabgabe bei der Einwirkung von Säuren.
5. Der Erfahrung, dass die Säure in durch Bikarbonat

alkalisierter Lösung Permanganat nicht momentan entfärbt, was auf Mangel einer Aethylenbindung hinweist.

Es lag auf der Hand zu versuchen die Hemichlorigensäure aus dem Acetylderivat darzustellen und dadurch eine sehr wichtige Stütze zu den oben entwickelten Auffassungen zu erbringen. Dazu ist es nötig unter den Basen eine solche auszuwählen, welche stark genug ist, um die Acetylgruppen abzuspalten, aber andererseits zu schwach, um die Verseifung zu China- und Kaffeesäure herbeizuführen.

Zuerst wurde versucht mit Magnesiumhydroxyd auszukommen. Der Versuch gestaltete sich in Form einer Magnesiumbestimmung in folgender Ausführung.

100.7 Mgr Pentacetylhemichlorigensäure wurden in verdünnt alkoholischer Lösung während 2 Stunden mit frisch gefälltem, vollständig ausgewaschenem Magnesiumhydroxyd gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald gelb, was schon auf Verseifung zu Kaffee- und Chinasäure hindeutet. Der Ueberschuss an Magnesiumhydroxyd wurde abfiltriert und im Filtrat die Magnesia als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht.

Gefunden: $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. . . 78.5 Mgr, während sich bei Zerfall in Essigsäure, Kaffee- und Chinasäure.

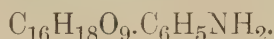
Berechnet: $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. . . 78.0 Mgr, wobei anzunehmen ist, dass die Magnesia mit der Kaffeesäure ein basisches Salz bildet von der Zusammensetzung $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Mg}_3$ analog den basischen Salzen von Baryt und Blei, die nach $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Ba}_3$ bzw. $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Pb}_3$ zusammengesetzt sind.

Magnesiumhydroxyd hat somit dem Zweck nicht entsprochen; die gefundene Magnesiamege in der Lösung beweist einsteils, dass Zerfall in China- und Kaffeesäure eingetreten ist und andernteils wird dadurch eine Be-

stätigung der früheren Acetylbestimmungen nach der Destillationsmethode erbracht.

Infolge dieser Resultaten hatte ich nach einer schwachen Base umzusehen und kam so zur Anwendung von Anilin. Es stellte sich bald heraus, dass Anilin wirklich im stande ist die Acetylgruppen abzuspalten, denn nach einigem Kochen mit dem Acetylderivat in verdünnt alkoholischer Lösung konnte mit Eisenchlorid eine grüne Verfärbung erhalten werden. Die Lösung blieb bei dieser Reaktion farblos, sodass angenommen werden konnte, dass kein Zerfall in China- und Kaffeesäure stattfand, was sich durch die Isolierung des hemichlorogensauren Anilins bestätigt hat.

HEMICHLOROGENSAURES ANILIN.



1.5 Gr Pentacetylhemichlorogensäure wurden mit 2 cc Anilin in verdünnt alkoholischer Lösung während 2 Stunden gekocht; dann wurde die Flüssigkeit in eine Krystallisierschale ausgegossen und bei etwa 40° der Verdunstung überlassen. Der Rückstand war krystallisiert und mit einer braunen Schmiere durchtränkt; er wurde auf Thon ausgestrichen und wenn trocken mit wenig Chloroform gekocht, wodurch die braunen Verunreinigungen und auch das bei der Reaktion entstehende Acetanilid leicht in Lösung gingen und ein in weissen Nadelchen krystallisierter Körper zurückblieb. Dieser wurde an der Luft getrocknet und schmolz bei 173°. Er war stickstoffhaltig, reagierte sauer und löste sich leicht in Bikarbonatlösung, wobei Anilingeruch bemerkbar wurde.

Von Essigaether und Alkohol wird die Substanz sehr leicht aufgenommen, in Wasser ist sie schwer löslich,

unlöslich in Aether. Siedendes Chloroform löst sie nur wenig. Die verdünnt alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid kräftige Grünfärbung. In Berührung mit wasserstoffperoxydhaltiger Aether verschmiert die Substanz augenblicklich. Die Analyse des schwefelsäuretrocknen Körpers gab auf das Anilinsalz der Hemichlorogensäure stimmende Daten.

I. 131.2 Mgr gaben 285.1 Mgr CO_2 und 66.9 Mgr H_2O .

II. 143.0 " " 310.3 " " " 71.1 " "

Gefunden :

Berechnet für :

I II

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

C 59.27% 59.18% C 59.07%

H 5.66% 5.52% H 5.59%

Im Einklange mit der aufgestellten Strukturformel für die Hemichlorogensäure konnte gezeigt werden, dass das Anilinsalz nicht mit Phenylhydrazin und Semicarbazid in Reaktion tritt.

CHLOROGENSAURES ANILIN.



Es wurde weiter noch das chlorogensaure Anilin dargestellt und in seinen Eigenschaften mit dem hemichlorogensauren Anilin verglichen; dadurch wurde die Verschiedenheit beider Substanzen endgültig festgestellt.

2 Gr Chlorogensäure wurden in Alkohol gelöst und mit 520 Mgr Anilin versetzt. Beim Verdunsten blieb ein Sirup zurück, welcher erst nach wiederholtem Uebergieszen mit Alkohol und Verdampfen bei 45° zu einer harten Krystallkruste erstarrte. Die Verschiedenheit der Krystalle von denen des hemichlorogensauren Anilins fällt sofort auf. Sie wurden zwischen Flieszpapier gepreszt, in wenig Wasser gelöst und mit einem Kryställchen

geimpft über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Die Mutterlauge wurde wieder zwischen Flieszpapier abgesogen und so fast weisse Krystalle erhalten.

Der Schm.p. wurde im Kapillarröhrchen bestimmt; am selben Thermometer befand sich ein Röhrchen mit hemichlorogensaurem Anilin und eins mit einem Gemisch beider Substanzen. Der Schm.p. des chlorogensauren Anilins ist von dem des hemichlorogensauren Anilins nur sehr wenig verschieden und wurde bei 174° gefunden, während das Gemisch schon bei $165-166^{\circ}$ schmolz, somit eine Erniedrigung von fast 10° im Schm.p. zeigte.

Die Verbrennung gab folgende Werte:

143.2 Mgr gaben 307.1 Mgr CO_2 und 73.4 Mgr H_2O .

Gefunden:		Ber. f. $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_{19}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$.	
C.	58.50%	C.	57.90%
H	5.70%	H	5.70%

Schliesslich wurde noch die Schwerlöslichkeit des chlorogensauren Benzidins in Alkohol benutzt, um beide Substanzen zu unterscheiden. Wenn man die Lösung des chlorogensauren Anilins mit der molekularen Menge Benzidin in alkoholischer Lösung versetzt, so scheiden sich nach kurzer Zeit Krystallwarzen des Benzidinsalzes ab; dasselbe konnte nicht mit dem hemichlorogensauren Anilin beobachtet werden. Dieses Salz ist viel leichter löslich, krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen, die bei 161° ohne aufzuschäumen schmelzen, während das Gemisch mit chlorogensaurem Benzidin schon bei 159° unter Aufschäumen schmilzt, also eine Erniedrigung in Bezug auf dieser Substanz von 8° zeigt.

PENTACETYLHEMICHLOROGENSAURES ANILIN.



Wie oben gezeigt wurde, entsteht beim Kochen von

Pentacetylhemichlorogensäure mit Anilin das hemichlorogensäure Anilin. Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, das dieses Acetylderivat mit verdünntem Alkohol übergossen auf Zusatz von Anilin sofort in Lösung ging; gleich darauf begann die Abscheidung von weissen Krystallnadelchen, was durch Verdünnen mit der Hälfte Wasser noch gefördert wurde. Sie wurden abgesogen, mit verdünntem Alkohol nachgewaschen und zwischen Flieszpapier getrocknet. Sie schmolzen bei $142-143^{\circ}$ und gaben bei einer Acetylbestimmung auf obige Formel des pentacetylhemichlorogensäuren Anilins stimmende Werte.

183.3 Mgr gaben bei der Verseifung und nachheriger Destillation mit Phosphorsäure ein Destillat, das 14.2 cc n/10 Lauge bis zur Sättigung gebrauchte.

Gefunden :	Ber. f. $C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5C_6H_5NH_2$.
Acetyl 33.2%	Acetyl 32.8%

Beim Verseifen mit Lauge spaltet die Substanz Anilin ab; auch löst sie sich leicht in einer Lösung von doppelkohlensaurem Natron, wobei Anilingeruch bemerkbar wird.

DER PEKTINSTOFF AUS KAFFEE.

Bei der Darstellung des chlorogensauren Kali-Coffeins aus den ersten Perkolaten des Liberia- und des arabischen Kaffees wurde vorher durch Vermischen mit dem gleichen Volum 96°/o Alkohol eine schleimige Substanz gefällt, welche dem Glasstabe anhaftete und so leicht ausgenommen werden konnte. Sie wurde nacheinander mit 75 und 96°/o Alkohol gewaschen und dann in folgender Weise weiter gereinigt. Wenn man die zähe Masse mit 98°/o Eisessig durchknetet, so wird sie krümmlich oder faserig fest und die braunen Verunreinigungen gehen in Lösung. Es ist bei dieser Operation unbedingt nötig stärksten Eisessig zu gebrauchen; mit 80°/o Eisessig kommt man nicht zum Ziel. Die Bewirkung wird nochmals wiederholt und dann der Eisessig durch wiederholtes Uebergieszen mit 96°/o Alkohol verdrängt bis dieser nicht mehr sauer reagiert. Die Substanz wird über Schwefelsäure getrocknet zerrieben, in Wasser unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst und aus dieser Lösung mit Alkohol wieder gefällt. Der Niederschlag wird öfters mit Alkohol gewaschen und wie oben getrocknet. Man bekommt so eine fast weisse Substanz mit geringem Aschengehalt (0.6°/o), welche noch spurenweise Stickstoff und Phosphor enthält; sie quillt in Wasser auf und löst sich dann langsam zur schleimigen Flüssigkeit. Die Lösung 1:150 ist noch sehr schleimig; sie wird durch Zinkacetat, Chlornatrium, Natriumsulfat, Eisenchlorid, Ferrocyankalium, normales und basisches Bleiacetat, Bariumhydroxyd, Essigsäure und Pikrinsäure nicht niedergeschlagen. Fällung bzw. Koagulation tritt

durch Alkohol, Aceton, Phosphowolframsäure, Tannin, Jodwismutjodkali, Quecksilberchlorid, Magnesium- und Ammoniumsulfat, Bleiacetat mit Ammoniak und ammoniakalische Kupferlösung ein. Mit Fehling'scher Lösung wird der Pektinstoff nur unvollständig abgeschieden; beim Erwärmen damit konnte keine Reduktion beobachtet werden. Aus der Lösung in etwa 50% Alkohol wird der Pektinstoff auf Zusatz von Kalilauge, Bariumhydroxyd, Sodalösung, Bleieissig und Eisessig gefällt; Ammoniak und Salzsäure rufen keinen Niederschlag hervor.

Die wässrige Lösung lässt sich durch Flieszpapier filtrieren, sie reagiert schwach sauer und ist schwach rechtsdrehend. Ich fand $\alpha = 0.09$ ($c = 0.6\%$; $l = 1$; $t = 25$), woraus sich für

$$[\alpha]_D + 15 \text{ berechnet.}$$

In relativ starkem Alkohol ist der Pektinstoff löslich, was schon aus der Darstellung durch Extraktion mit 60% Alkohol aus den Kaffeebohnen erhellt.

Mit Jod und mit Jod und Schwefelsäure wurde keine Färbung beobachtet. Beim Erwärmen mit verdünnten mineralen Säuren wird die Substanz invertiert; die eingehende Prüfung der dabei entstehenden Zuckerarten steht noch aus. Allein wurde constatiert, dass sich dabei Galaktose und eine Pentose bildet. Es konnte nämlich Schleimsäurebildung bei der Oxydation mit Salpetersäure beobachtet werden; die dabei entstehende Menge wurde quantitativ bestimmt durch Eindampfen von 2 Gr. Pektinstoff mit der 12-fachen Menge Salpetersäure vom Sp. G. 1.15 auf ein Drittel ihres Volums und nachheriges Verdünnen mit 40 cc Wasser. Unter zeitweiligem Umrühren lässt man 2 Tage stehen und sammelt dann die abgeschiedene Schleimsäure auf einem gewogenen Filter. Die Menge betrug 240 Mgr; die Ausbeute an Schleimsäure daher 18%, sodass auf 15%.

Galaktose unter den Produkten der Hydrolyse des Pektinstoffes geschlossen werden kann.

Mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt, entsteht Rotfärbung, was auf der Bildung einer Pentose bei der Hydrolyse hindeutet.

Es wurde weiter noch festgestellt, dass eine 0.66% Lösung nach der Inversion im 1 dM Rohr eine Drehung von $+0.46$ zeigte, sodass für die invertierte Substanz $[\alpha]_D = +70^\circ$ gefunden wurde.

COFFALSÄURE.

Bei der Verarbeitung von Liberia-Kaffee konnte ich aus den Mutterlaugen des chlorogensauren Kali-Coffeins nach vorheriger Abscheidung der oben erwähnten Pektinsubstanz eine neue krystallisierte Säure gewinnen, welche ich mit dem Namen Coffalsäure belegt habe. Dazu wurde in folgender Weise verfahren:

Die Mutterlauge wurde zum dünnen Sirup eingedampft und dann unter Umschütteln die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge 96°/o Alkohol und die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Aether zugesetzt. Nach 24 Stunden hatte sich ein brauner Sirup am Boden abgesetzt und hatte man eine klare hellgelbe überstehende Alkohol-Aether Lösung bekommen. Diese wurde zum dünnen Sirup verdunstet und dann ein paarmal mit Essigaether ausgekocht. Offenbar wird dadurch eine die Krystallisation störende Substanz beseitigt, denn der in dieser Weise vorbehandelte Sirup krystallisierte viel besser als wenn das Auskochen mit Essigaether unterlassen wurde. Wenn nach ein paar Tagen die Krystalle sich nicht vermehrten, wurden sie mit verdünntem Alkohol angerührt und an der Pumpe abgesogen. Durch Nachwaschen mit kleinen Mengen verdünntem Alkohol konnte die anhangende braungefärbte Mutterlauge leicht entfernt werden und wurden weisse Krystalle erhalten, die nochmals in heissem verdünntem Alkohol gelöst und durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels umkrystallisiert wurden.

Herr Kollege Dr. MOHR, Vorstand der geologischen Abteilung am hiesigen Departement für Landwirtschaft,

gab für die Coffalsäure folgende kurze krystallographische Charakteristik:

Farblose, rhombische Prismen ohne deutliche Endflächen, hauptsächlich die beiden Pinakoide zeigend, jedoch auch mit ∞ P.

Risse senkrecht zur Achse C deuten auf eine geringe Spaltbarkeit // Op. Optisch positiv. $n = \pm 1.55$. $\alpha\text{-}\gamma = \pm 0.03$, daher die Doppelbrechung nur mäßig.

Die Säure schmilzt bei 255° . Sie ist sehr schwer löslich in heissem Wasser und 96% Alkohol, etwas besser in heissem verdünntem Alkohol: sie löst sich nicht in Essigaether, Benzol und Xylol. Von kochendem Methylalkohol und Aceton wird sie etwas gelöst. Coffalsäure ist stickstoff- und krystallwasserfrei; sie schmeckt süß. Nach der ZEISEL'schen Methode konnten keine Methoxylgruppen angezeigt werden.

Eine verdünnt alkoholische Lösung von coffalsaurem Natron gab folgende Reaktionen:

SILBERNITRAT scheidet ein Silbersalz in kleinen Rosetten von Krystallnadelchen ab.

AMMONIAKALISCHE SILBERLÖSUNG und FEHLING'sche KUPFERLÖSUNG werden nicht reducirt.

NORMALES und BASISCHES BLEIACETAT geben kein Präcipitat.

BLEIACETAT MIT AMMONIAK zeigt dagegen eine weisse Fällung.

Mit EISENCHLORID wurde keine Verfärbung beobachtet.

KUPFERSULFAT giebt eine amorphe, grüne Fällung.

CALCIUMCHLORID und auch ZINKACETAT trüben die Lösung nicht.

Mit Salzsäure gekocht entwickelt sich ein kräftiger Geruch von isovaleriansaurem Aethylester.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

I. 134.1 Mgr gaben 285.7 Mgr CO_2 und 92.4 Mgr. H_2O

II. 154.4 mgr gaben 328.0 mgr CO_2 und 107.3 mgr H_2O .

Gefunden :		Ber. f. $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_{15}$.
I	II	
C. . . . 58.10°/.	57.95°/.	C. . . . 58.12°/.
H 7.65°/.	7.72°/.	H 7.69°/.

Mit dieser Formel steht die Molekulargewichtsbestimmung durch Titrieren im Einklang.

300 Mgr Coffalsäure wurden in heissem verdünntem Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung mit zehntel normal Lauge (Phenolphthalein als Indikator) titriert; mit 4.25 cc wurde Farbumschlag beobachtet.

Gefunden :	Ber. f. $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_{15}$
Mol. Gew. . . . 706	Mol. Gew. . . . 702.

Die austitrierte Lösung mit etwa 7 cc n/10 Lauge versetzt, wurde dann während 1 Stunde mit Rückflus gekocht und die unverbrauchte Lauge durch Titrieren mit zehntelnormal Säure bestimmt. Für den Totalverbrauch an Lauge wurde alsdann 8.3 cc gefunden, woraus hervorgeht, dass die Coffalsäure sich mit Alkali in zwei Molekülen Säure spaltet. Eine dieser Säuren ist flüchtig wie durch Destillation mit Phosphorsäure dargelegt wurde, nachdem vorher der Alkohol durch Destillation aus der alkalischen Lösung entfernt was. Das Destillat verbrauchte 4.20 cc n/10 Lauge.

Diese flüchtige Säure hat sich mit der Isovaleriansäure identifizieren lassen. Dazu wurde 1 Gr Coffalsäure mit Kalilauge gespalten, sodann die berechnete Menge Schwefelsäure zur Neutralisation der Kalilauge zugefügt und die flüchtige Säure abdestilliert. Das Destillat mit etwas weniger als die theoretische Menge Natronlauge versetzt wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit Sibernitratlösung gefällt. Das schwer lösliche Silbersalz wurde aus vielem heissem Wasser umkrystallisiert und in Blättchen erhalten, welche über Schwefelsäure

getrocknet die Zusammensetzung des isovaleriansauren Silbers aufwiesen.

152.8 Mgr gaben bei der Analyse 160.1 mgr CO_2 und 61.1 Mgr H_2O ; im Schiffchen blieben 79.0 mgr Silber zurück.

Gefunden :		Ber. f. $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$.	
C	28.58°/o	C	28.75°/o
H	4.45°/o	H	4.35°/o
Ag	51.70°/o	Ag	51.70°/o

Der Destillationrückstand wurde auf den Wasserbade fast zur Trockne eingedampft, sodann mit Alkohol versetzt um das Kaliumsulfat auszufällen und das alkoholische Filtrat von neuem eingedampft. Die hierbei resultierende Substanz ist amorph; sie fängt schon bei 160° zu erweichen an und schmilzt unscharf bei 225° unter Braunfärbung. In Wasser, Alkohol und Aceton löst sie sich leicht; sie ist unlöslich in Aether, Chloroform und Essigaether. Bisher ist es noch nicht gelungen diese Substanz zu krystallisieren. Die mit Natronlauge neutralisierte Lösung zeigte folgendes Verhalten gegenüber Reagentien :

AMMONIAKALISCHE SILBERLÖSUNG und FEHLING'sche LÖSUNG werden nicht reduciert.

BLEIACETAT giebt eine leichte Trübung.

BLEIESSIG ein weisses und KUPFERSULFAT ein amorphes, bläulich grünes Präcipitat.

CALCIUMCHLORID und ZINKACETAT fällen die Lösung nicht.

EISENCHLORID giebt eine nicht sehr kräftige gelbrote Verfärbung.

Wenn man die Coffalsäure mit verdünnter Salzsäure in alkoholischer Lösung kocht, so kann keine Kohlensäureabgabe constatirt werden. Es tritt nur ein intensiver Geruch von isovaleriansaurem Aethylester auf, sodasz offenbar die Spaltung in derselben Richtung wie mit Alkali verläuft.

Aus der Darstellungsweise der Coffalsäure geht hervor, dass sie im freien Zustande im Kaffee vorkommt. Mit dem eingehenden Studium dieser Säure bin ich noch beschäftigt und hoffe darüber später weitere Angaben zu machen und dabei auch die Untersuchung auf den arabischen Kaffee auszudehnen.

DAS ENZYM AUS DEN KAFFEEBOHNEN.

Im frisch gepflückten Zustande sind die Kaffeebohnen fast farblos. Erst bei der Erntereitung und dem Abtrocknen nehmen sie eine mehr oder weniger lebhaftere Farbe an, welche für Liberia- und arabischen Kaffee verschieden ist. Während nach der Fertigstellung die Liberia-Kaffeebohnen hell- bis citronengelb gefärbt erscheinen, hat der arabische Kaffee einen bläulichen Farbenton. Der Kaffee von verschiedenen Plantagen auf Java weisen in dieser Hinsicht Differenzen auf, welche wohl grösztenteils durch klimatologische Faktoren hervorgerufen werden; jedoch scheint es nicht ausgeschlossen, dass dabei auch die Art und Weise der Erntebereitung von Einfluss ist.

Aus welchen Substanzen die Kaffeefarbe entsteht, war bisher gänzlich unbekannt. Doch ist es für die Praxis von erheblichem Interesse darüber weitere Auskunft zu erfahren, weil sich erwarten lässt, dass man alsdann das Verfahren mehr in der Hand haben würde und vielleicht auf eine bestimmte vom Handel bevorzugte Waare hinarbeiten könnte. Vor allem bei dem arabischen Kaffee steht ein Produkt von gleichmässiger, guter Farbe noch stets beträchtlich höher im Preis als weniger schön aussehende Waare.

Es hat sich nun ergeben, dass in den Liberia-Kaffeebohnen ein oxydasches Enzym vorkommt, das wahrscheinlich für das Entstehen der Farbe dieser Kaffeesorte verantwortlich gemacht werden muss. Die Untersuchung soll noch auf den arabischen Kaffee ausgedehnt und nähere

Details einem eingehenden Studium unterzogen werden. Die bisher gemachten Erfahrungen laufen aufs Folgende hinaus.

Wenn man eine $2\frac{1}{2}\%$ Lösung des chlorogensauren Kali-Coffeins mit dünnen Liberia-Kaffeeschnitten in Berührung bringt, so sieht man sofort eine gelbe Farbe sich entwickeln, die sich weiter in gelbgrün und rotbraun umwandelt. Verschiedene Zusätze beeinflussen offenbar den Reaktionsverlauf; die Untersuchung ist jedoch noch nicht soweit gediehen, dass darüber jetzt berichtet werden kann. Durch Erhitzen auf 70° wird das Enzym abgetötet und daher die Wirkung aufgehoben; Erhitzen auf 60° wird ohne erheblichen Schaden ertragen. Da in der Chlorogensäure ein phenolartiger Körper mit 2 orthoständigen Hydroxylgruppen vorlag, lag die Vermutung nahe an eine laccaseartige Oxydase zu denken, die nach Bertrand hauptsächlich seine Wirkung auf cyclischen Körpern mit 2 OH- oder NH_2 -Gruppen in Ortho- oder Parastellung ¹⁾ entfaltet und nach verschiedenen Forschern eine grosse Verbreitung in der Natur hat. Es wurde daher das Verhalten gegenüber einer leicht mit Essigsäure angesäuerten Guajakollösung geprüft, welche von BOURQUELOT ²⁾ als ein ausgezeichnetes Reagens für die Laccase angegeben ist. Dabei konnte thatsächlich das Auftreten einer orangegelben Färbung beobachtet werden; jedoch bleibt die Reaktion bei der von der Laccase hervorgerufenen offenbar in Intensität zurück. Die Annahme scheint vorläufig berechtigt, dass wir es in dem Kaffeeenzym mit einer der Laccase einigermaßen ähnlichen Oxydase zu thun haben.

1) G. BERTRAND. C. R. 137. 1269.

2) BOURQUELOT. C. R. 123. 315—317.

ZUSAMMENFASSUNG DER RESULTATE.

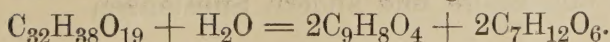
1. Der Hauptbestandteil des Kaffees ist das chlorogensaure Kali-Coffein: $C_{32}H_{36}O_{19}K_2 \cdot (C_8H_{10}N_4O_2)_2 + 2H_2O$.

2. Die daran zu Grunde liegende Chlorogensäure ($C_{32}H_{38}O_{19}$) ist eine zweibasische Säure vom Schm.p. 206—207°. $[\alpha]_D = -33.1^\circ$.

3. Folgende Salze wurden dargestellt:

Chlorog. Calcium	$C_{32}H_{36}O_{19}Ca + 6\frac{1}{2}H_2O$.
„ Magnesium . . .	$C_{32}H_{36}O_{19}Mg + 5H_2O$.
„ Zink	$C_{32}H_{36}O_{19}Zn + 5H_2O$.
„ Blei	$C_{32}H_{36}O_{19}Pb + 5H_2O$.
„ „ (basisch) .	$C_{32}H_{36}O_{19}Pb \cdot 2PbO$.
„ Benzidin	$C_{32}H_{38}O_{19} \cdot C_{12}H_{12}N_2$.
	Schm.p. 166° unter Aufschäumen.
„ „ (basisch) .	$C_{32}H_{38}O_{19} \cdot (C_{12}H_{12}N_2)_2 + 10H_2O$
	Schm.p. 170—171°.
„ Strychnin	$(C_{32}H_{38}O_{19})_2 \cdot (C_{21}H_{22}N_2O_2)_3 + 2H_2O$.
	Schm.p. 235°.
„ Anilin	$C_{32}H_{38}O_{19} \cdot (C_6H_5NH_2)_2$.
	Schm.p. 174°.

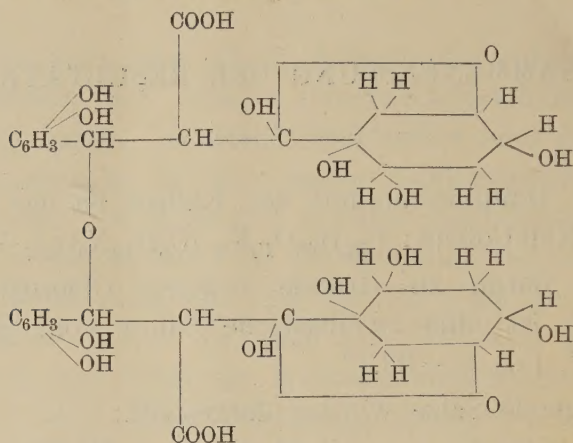
4. Die Einwirkung von Alkali ergibt Kaffee- und Chinasäure nach der Gleichung:



5. Bei der Acetylierung entsteht die Pentacetylhemichlorogensäure $C_{16}H_{13}O_9$ (C_2H_3O)₅. Schm.p. 180.5—181°.

6. Die Hemichlorogensäure wurde als Anilinsalz vom Schm.p. 173° isoliert und mit dem chlorogensauren Anilin verglichen.

7. Die Umwandlungen der Chlorogensäure finden ihren Ausdruck in folgende Strukturformel



8. In den Kaffeebohnen ist ein Pektinstoff vorhanden, welcher bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und bei der Hydrolyse neben Galaktose eine Pentose liefert.

9. Es wurde eine neue krystallisierte Säure aus Kaffee isoliert. Zusammensetzung: $C_{34}H_{54}O_{15}$. Schm.p. 255° , welche ich mit dem Namen Coffalsäure belegt habe.

10. Die Coffalsäure spaltet mit Säuren und Alkalien Isovaleriansäure ab.

11. In den Liberia-Kaffeebohnen fand ich eine Oxydase, welche mit dem chlorogensauren Kali-Coffein Färbung giebt.

12. Die Kaffeeegerbsäure früherer Autoren ist kein einheitlicher chemischer Körper, sondern ein Gemisch von Chlorogensäure, Coffalsäure und andern Substanzen.